УЧЕБНИКИ И УЧЕБНЫЕ ПОСОБИЯ
ДЛЯ СТУДЕНТОВ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИРОВ

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ, ПЕРЕРАБОТАННОЕ
И ДОПОЛНЕННОЕ

Допущено Государственным комитетом СССР по народному образованию в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности "Технология жиров"



МОСКВА ВО "АГРОПРОМИЗДАТ" 1991

Н. С. Арутюнян, Л. И. Янова, Е. А. Аришева, В. С. Косачев, М. А. Камышан

Редактор *И. Н. Кобчикова*

Рецензент: кафедра технологии жиров Харьковского политехнического института (канд. техн. наук, доцент *Ф. Ф. Гладкий*)

Л12 **Лабораторный** практикум по технологии переработки жиров/Н. С. Арутюнян, Л. И. Янова, Е. А. Аришева и др. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Агропромиздат, 1991. – 160 с.: ил. – (Учебники и учеб. пособия для вузов).
ISBN 5-10-002281-7

В книге дано описание лабораторных работ по технохимическому контролю жироперерабатывающих производств.

Большинство работ носит научно-исследовательский характер. Предусмотрена статистическая обработка результатов полученных данных.

Даны основные понятия по созданию математических моделей и применению вычислительной техники в лабораторном практикуме.

Приведены правила по технике безопасности и противопожарной технике при работе в лаборатории.

Для студентов вузов пищевой промышленности.

Л $\frac{4001130000 - 110}{035(01)-91}$ 335 – 91 ББК 35.782

Учебное издание

Арутюнян Норайр Степанович, Янова Лидия Ивановна, Аришева Евгения Алексеевна, Косачев Вячеслав Степанович, Камышан Михаил Андреевич

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИРОВ

Зав. редакцией *Л. М. Богатая*. Художественный редактор *В. А. Чуракова*. Технический редактор *И. Г. Гоголевская*. Корректор *Н. А. Соколова*.

ИБ № 7310

Сдано в набор 18.09.90. Подписано в печать 13.12.90. Формат 60х88 1/16. Бумага офсетная № 2. Гарнитура Пресс-Роман. Печать офсетная. Усл. печ. л. 9,8. Усл. кр.-отт. 10,04. Уч.-изд. л. 11,16. Зак 141 Цена 55 коп. тир. 2900

Ордена Трудового Красного Знамени ВО "Агропромиздат", 107807, ГСП-6, Москва, Б-78, ул. Садовая-Спасская, 18.

Московская типография №9 НПО "Всесоюзная книжная палата" Государственного комитета СССР по печати. 109033, Москва, Волочаевская, 40.

ISBN 5-10-002281-7

ПРЕДИСЛОВИЕ

Лабораторный практикум по курсу "Технология переработки жиров" составлен в соответствии с учебным планом и программой этого курса.

Целью практикума являются закрепление студентами теоретических знаний, получаемых ими при слушании лекций, ознакомление с технохимическим контролем и основными методами анализа рафинационного, гидрогенизационного, маргаринового и глицериномыловаренного производств, а также приобретение навыков научно-исследовательской работы.

При изложении методик использовались материалы, включенные в сборники "Руководство по методам исследования, технохимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности", издаваемые ВНИИЖем*. Кроме того, включены и некоторые методики анализов, разработанные на кафедре технологии жиров Краснодарского политехнического института.

При подготовке второго издания авторами внесены изменения и дополнения, учтены пожелания и рекомендации рецензентов и читателей по улучшению книги, изданной в 1983 г.

Во втором издании в связи с выходом учебника "Технология переработки жиров"** сокращена теоретическая часть книги, за счет чего увеличено число учебных научно-исследовательских работ, предусмотрена статистическая обработка результатов эксперимента, приведены примеры оптимизации параметров ведения основных технологических процессов переработки жиров (гидратации, нейтрализации и т. д. с использованием ЭВМ).

В приложении приведен справочный материал, включающий плотность молока, водных растворов глицерина, гидроксидов щелочных металлов и используемых кислот; показатель преломления водных растворов глицерина; программы на основном языке персональных ЭВМ – Бейсик.

Авторы выражают благодарность рецензентам за ценные замечания при подготовке рукописи и с благодарностью примут все критические замечания и пожелания читателей.

* "Руководство по методам исследования, технохимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности". Л., 1967, т.I, кн. 1; т. III, 1963, т. IV, 1969, т. V, 1971, т. VI, вып. 1, 1974, т. VI, вып. 2, 1982, т. VI, вып. 3.

** Технология переработки жиров/Н. С. Арутюнян, Е. А. Аришева, Л. И. Янова и др. М., 1985. – 368 с.

1 глава

ОБЩИЕ ПРАВИЛА ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ И ПРОТИВОПОЖАРНОЙ ТЕХНИКЕ*

При работе в лаборатории технологии переработки жиров каждый студент должен знать и выполнять все правила по технике безопасности, соблюдать чистоту, аккуратность, быть внимательным и точным при проведении различных работ.

Допуск к работе в лаборатории студенты получают только после прохождения инструктажа и обучения правилам техники безопасности и пожарной безопасности, которые проводятся преподавателем, ведущим лабораторные занятия.

Перед началом каждой работы студент обязан внимательно прочесть соответствующую методику, уточнить ее особенности и при выполнении лабораторной работы не отклоняться от техники выполнения без разрешения преподавателя.

При работе с различными веществами не допускается попадание их на кожу; нельзя трогать руками лицо и глаза, принимать пищу во время работы; перед едой и после нее необходимо тщательно вымыть руки.

Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус. Рекомендуется нюхать их, только осторожно: не вдыхая полной грудью, не наклоняясь над сосудом, а направляя к себе пары или газ движением руки. На всех банках, склянках и на любой другой посуде, в которой хранятся вещества, должно быть указано название последних. Запрещается использовать для эксперимента грязную посуду.

В основном следует работать стоя; сидя разрешается выполнять работы, не связанные с опасностью воспламенения, взрыва и разбрызгивания жидкостей. Категорически запрещается работать одному в лаборатории.

Работы, связанные с выделением летучих веществ, с выпариванием и кипячением растворов, содержащих аммиак, уксусную кислоту и пр., использованием диэтилового и петролейного эфира, ледяной уксусной кислоты и других растворителей, следует проводить только в вытяжных шкафах. Кислоты и другие вещества, выделяющие вредные для здоровья газы, надо выпаривать только в вытяжном шкафу.

При работе в вытяжном шкафу в целях эффективного действия вентиляции нужно приподнять дверцу шкафа на 1/3 – 1/4 ее подъема. По окончании работы дверцу надо плотно прикрыть.

При отборе проб концентрированных или разбавленных кислот и гидроксидов щелочных металлов, а также других ядовитых жидкостей для предотвращения попадания их в рот следует пользоваться специальной пипеткой или резиновой грушей.

---

* С учетом специфических требований к технике безопасности гидрогенизационного производства правила по технике безопасности и противопожарной технике при выполнении лабораторных работ по гидрированию жиров приведены на с. 65.

При разбавлении концентрированной серной кислоты, сопровождающемся выделением тепла, надо пользоваться только тонкостенной химической посудой из стекла или фарфора.

При переносе тиглей, горячих колб и стаканов следует подложить под дно асбестовую подкладку и держать их вдали от себя. Тигли нужно поддерживать щипцами.

При работе с легковоспламеняющимися веществами (диэтиловый и петролейный эфир и др.) не должно быть рядом огня и включенных электронагревательных приборов. Нагревание их на открытом огне и плитках категорически запрещается; их можно нагревать на водяной или песчаной бане в колбе, снабженной водяным холодильником.

При перегонке жидкостей нужно непрерывно следить за установкой и состоянием холодильника, регулируя подачу охлаждающей воды.

Экстракцию тех или иных веществ органическими растворителями следует проводить только в вытяжном шкафу.

Едкие отработанные жидкости (кислые воды, гидроксиды щелочных металлов, кислоты и пр.) можно сливать в канализацию только после нейтрализации. Предварительно их надо слить в предназначенную для этой цели стеклянную посуду с соответствующей этикеткой. Категорически запрещается выливать в канализацию также отходы различных горючих органических растворителей, в том числе и растворителей, смешивающихся с водой. Эти отходы надо слить в специальные бутыли.

Все установки, нагревательные и другие приборы студенты могут включать и выключать только с разрешения преподавателя или лаборанта. Категорически запрещается оставлять действующие приборы без наблюдения.

По окончании работы в лаборатории следует убрать рабочее место, вымыть руки с мылом, выключить подачу электроэнергии на приборы, закрыть краны, подающие воду и газ.

В лаборатории всегда должны быть ящики с песком, огнетушители и противопожарное одеяло. В случае возникновения пожара надо прежде всего выключить электронагревательные приборы и газ, унести находящиеся поблизости горючие вещества в безопасное место, а затем принять меры к тушению пожара. Горящие жидкости надо накрыть асбестовым одеялом, а затем, если это необходимо, засыпать песком. В других случаях надо пользоваться огнетушителем. Не следует заливать пламя водой, так как во многих случаях это приводит лишь к расширению очага пожара.

В случае загорания одежды на пострадавшего следует набросить одеяло, войлок, пиджак, пальто и пр. и ни в коем случае не давать ему бежать, так как это только усиливает пламя. В этом случае огнетушители применять нельзя.

Если пожар возник в вытяжном шкафу, следует немедленно закрыть шибер вентиляционного канала, чтобы пожар не распространился по нему, а затем приступить к тушению пожара.

В случае загорания электрических проводов нужно обесточить линию и принять меры к тушению пожара имеющимися средствами (песком, асбестовым одеялом, огнетушителем, водой).

При работе со стеклянной и химической посудой надо соблюдать правила предосторожности во избежание ранения осколками стекла. Большие химические склянки с жидкостью следует поднимать только двумя руками, поддерживая одной рукой дно. Вставляя стеклянную трубку в резиновую пробку, трубку нужно держать как можно ближе к вставляемому концу и не проталкивать ее, а ввинчивать, смочив водой, вазелином или глицерином. Конец трубки надо предварительно оплавить.

Нарушение правил по технике безопасности приводит к несчастным случаям.

При термических ожогах I степени (краснота, незначительная припухлость) обожженное место следует обтереть спиртом, при ожогах II и III степени наложить стерильную повязку, закрыть обожженные места чистой тканью. При значительных по площади ожогах пострадавшему следует оказать медицинскую помощь.

При химических ожогах обожженное место нужно немедленно промыть большим количеством воды, затем в случае ожога кислотой – 5 %-ным раствором бикарбоната натрия, а в случае ожога щелочью – 5 %-ным раствором уксусной кислоты.

При попадании щелочи в глаза следует в течение 10 мин обильно промывать их 2 %-ным раствором борной кислоты, а затем обязательно обратиться к врачу.

В случае отравления парами соляной, серной и азотной кислот необходимы свежий воздух, покой и врачебная помощь.

2 глава

ОРГАНИЗАЦИЯ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ

Данное учебное пособие предусматривает проведение как традиционных работ по технохимическому контролю жироперерабатывающих производств, так и научно-исследовательских работ студентов в процессе прохождения практикума. Эти работы проводятся с использованием метода математического моделирования, базирующегося на создании статистических моделей технологических процессов и их последующей оптимизации с применением положений теории планирования эксперимента.

2.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ПРИ СОЗДАНИИ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

Моделирование – прогрессивный метод изучения химико-технологических процессов, позволяющий оптимизировать существующие технологические процессы, улучшать качество выпускаемой продукции. В масложировой промышленности в настоящее время широко применяется метод статистического моделирования, позволяющий оценить влияние технологических параметров проведения процесса на качество получаемого продукта.

Статистическая модель представляет собой эмпирическое описание сложного технологического процесса, основанного на принципе "черный ящик". Предположим, что структура изучаемой технологической операции неизвестна (заключена в "черный ящик"), имеются входы и выходы, образующие связь этой структуры с внешней средой. Тогда, варьируя входные параметры и регистрируя изменения на выходе (т. е. проведя эксперимент), можно систематизировать эти данные в виде уравнений, связывающих изменения на входах с изменениями на выходах.

Представим изучаемую технологическую операцию условно прямоугольником ("черный ящик"), а связи этого процесса с окружающим миром разобьем на три группы (рис. 1).

Деление параметров на входные x_i-факторы, выходные y_i-функции отклика и неконтролируемые W_k – шум носит условный характер и обусловлен целью, стоящей перед исследователем. Учитывая, что основной задачей технолога является улучшение качества выпускаемой продукции при снижении отходов и потерь, приведем примеры факторов, функций отклика и шумов в некоторых технологических операциях.

Факторы: в гидратации – температура процесса, количество воды; в щелочной рафинации – концентрация раствора гидроксида натрия, избыток гидроксида натрия, температура процесса; в промывке – температура процесса, количество воды и т. д.

Функции отклика: в гидратации – массовая доля фосфолипидов в гидратированном масле, степень гидратации; в щелочной рафинации – кислотное число, массовая доля мыла в нейтрализованном масле, массовая доля нейтрального жира в соапстоке, выход масла; в промывке – массовая доля мыла в промытом масле, массовая доля жира в промывной воде и т. д.

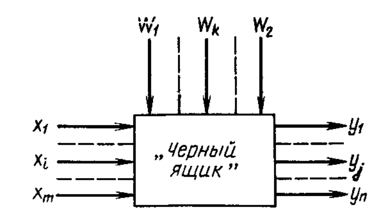


Рис. 1. Схематическое представление объекта моделирования:

x_i – входные параметры (факторы), $1 \leqslant i \leqslant m$; y_i – выходные параметры (функции отклика), $1 \leqslant i \leqslant n$; W_k – неконтролируемые параметры (шум), $1 \leqslant k \leqslant l$

Шум: в гидратации – слой осадка в барабане сепаратора; в нейтрализации – дисперсность системы масло – раствор NaOH, в промывке – содержание "кислого" мыла в масле и т. д.

Обычно статистическая модель представляет собой функциональную зависимость между факторами и функциями отклика в виде рядов – степенного (ряд Тейлора) или, если зависимость периодическая, тригонометрического (ряд Фурье).

В технологических исследованиях периодическая зависимость наблюдается редко, поэтому будем рассматривать степенной ряд Тейлора, имеющий вид

$$y(x) = y(a) + y'(a)(x-a) + y''(a)\frac{(x-a)^2}{2!} + \ldots + y^n(a)\frac{(x-a)^n}{n!} + \ldots, \tag{2.1}$$

приняв $a = 0$ и обозначив $y^n(a) = b_n$, имеем полином

$$y(x) = b_0 + b_1 x + b_2 x^2 + \ldots + b_n x^n + \ldots \tag{2.2}$$

Если функция отклика зависимости двух факторов x_1 и x_2, то аналогичный полином имеет вид

$$y(x_1, x_2) = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_1 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + \ldots \tag{2.3}$$

По мере роста порядка многочлена точность описания возрастает, однако усложняется определение коэффициентов (b_n), так как чем больше коэффициентов, тем большее число опытов необходимо выполнить. Значительные ограничения на точность модели оказывают неконтролируемые параметры, не позволяющие точно определить значения коэффициентов (b_n). Поэтому практически при создании статистических моделей принято использовать полиномы не выше третьего порядка.

Рассмотрим зависимость между концентрацией щелочи (фактор) и содержанием мыла в нейтрализованном масле (функция отклика), приведенную на рис. 2.

Анализируя график, видим, что эта зависимость может быть представлена прямой и, следовательно, имеет вид

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x. \tag{2.4}$$

Коэффициенты b_0, b_1 должны быть подобраны так, чтобы описываемая уравнением (2.4) прямая максимально близко приближалась к экспериментальным точкам. Для нахождения коэффициентов b_i

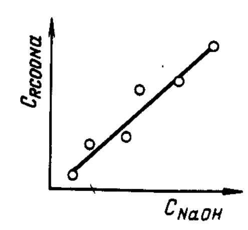


Рис. 2. Зависимость между концентрацией раствора гидроксида натрия при нейтрализации и содержанием мыла в нейтрализованном масле

используем метод наименьших квадратов, в котором эти коэффициенты выбирают таким образом, чтобы сумма квадратов отклонений рассчитанных величин y от опытных оказалась бы наименьшей.

В нашем случае сумма квадратов $s(b_0, b_1)$ будет иметь вид

$$s(b_0, b_1) = \sum_{i=1}^{N} [y_i - (b_0 + b_1 x_i)]^2, \tag{2.5}$$

где y_i – экспериментальное значение функции отклика в точке i; x_i – экспериментальное значение фактора в точке i; N – количество экспериментальных точек; b_0, b_1 – коэффициенты в уравнении 2.4.

Для отыскания минимума функции (2.5) нужно приравнять нулю ее частные производные по аргументам b_0, b_1:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial s}{\partial b_0} &= \sum_{i=1}^{N} 2[y_i - (b_0 + b_1 x_i)] = 0, \\ \frac{\partial s}{\partial b_1} &= \sum_{i=1}^{N} 2[y_i - (b_0 + b_1 x_i)]\, x_i = 0. \end{aligned}\right\} \tag{2.6}$$

Раскрывая знак суммы и перенеся члены, не содержащие коэффициентов b_0, b_1, за знак равенства, получаем систему линейных уравнений с двумя неизвестными:

$$\left.\begin{aligned} b_0 N + b_1 \sum_{i=1}^{N} x_i &= \sum_{i=1}^{N} y_i, \\ b_0 \sum_{i=1}^{N} x_i + b_1 \sum_{i=1}^{N} x_i^2 &= \sum_{i=1}^{N} x_i y_i. \end{aligned}\right\} \tag{2.7}$$

Значения неизвестных коэффициентов определяют по формулам

$$b_0 = \frac{\sum_{i=1}^{N} y_i \sum_{i=1}^{N} x_i^2 - \sum_{i=1}^{N} x_i \sum_{i=1}^{N} x_i y_i}{N \sum_{i=1}^{N} x_i^2 - (\sum_{i=1}^{N} x_i)^2}; \quad b_1 = \frac{N \sum_{i=1}^{N} x_i y_i - \sum_{i=1}^{N} x_i \sum_{i=1}^{N} y_i}{N \sum_{i=1}^{N} x_i^2 - (\sum_{i=1}^{N} x_i)^2}. \tag{2.8}$$

Подставив вычисленные по формулам (2.8) коэффициенты в уравнение (2.4), получим линейную статистическую модель, описывающую зависимость, приведенную на рис. 2.

Данная зависимость может быть оценена двояко: во-первых, можно оценить силу (тесноту) связи между факторами и функцией отклика, а во-вторых, определить значимость коэффициентов (b_0, b_1), входящих в уравнение (2.4).

Важнейшим показателем, характеризующим силу связи для линейных зависимостей, является коэффициент корреляции. Он выражается формулой

$$r = b_1 s_x / s_y \quad (2.9)$$

и колеблется в интервале $0 \leq |r| \leq 1$,

где b_1 – коэффициент наклона прямой [см. уравнение (2.8)]; s_x – среднеквадратичное отклонение фактора от среднего значения $\bar{x}$,

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})}{N-1}} \quad ; \quad (2.10)$$

s_y – среднеквадратичное отклонение функции отклика от ее среднего значения $\bar{y}$,

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(y_i - \bar{y})}{N-1}} \quad ; \quad (2.11)$$

$$\bar{x} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} x_i \; ; \quad \bar{y} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} y_i \, . \quad (2.12)$$

Из формулы (2.9), определяющей коэффициент корреляции, следует область его применения. Во-первых, коэффициент корреляции характеризует только линейную зависимость [в формуле (2.9) использован коэффициент b_1, определяющий прямую]. Во-вторых, значения фактора и функции отклика должны быть нормально распределенными случайными величинами (s_x и s_y, входящие в формулу, являются характеристиками случайных величин).

Чем ближе коэффициент корреляции по абсолютной величине к единице, тем сильнее связь между фактором и функцией отклика.

Обобщением корреляционной связи на случай нелинейной зависимости между фактором и функцией отклика является корреляционное отношение θ:

$$\theta = \sqrt{1 - \frac{(N-l)s^2_{\text{ост}}}{(N-1)s^2_y}} \; , \qquad 0 \leq \theta \leq 1, \quad (2.13)$$

где l – число коэффициентов, входящих в уравнение, связывающее фактор и функцию отклика; $s^2_{\text{ост}}$ – остаточная дисперсия, показывающая отклонение между реальными значениями функции отклика y_i и вычисленными по уравнению (2.4) $\hat{y}_i$:

$$s^2_{\text{ост}} = \frac{\sum_{i=1}^{N}(y_1 - \hat{y}_i)^2}{N-l} \; . \quad (2.14)$$

Оценка значимости коэффициентов b_0, b_1, входящих в уравнение, например (2.4), производится по критерию Стъюдента t_j:

$$t_j = |b_j| / sb_j, \quad (2.15)$$

где sb_j – среднеквадратичное отклонение j-го коэффициента ($j = 0; 1$).

$$sb_0 = \sqrt{\frac{s^2_{\text{ост}}\sum_{i=1}^{N}x_i^2}{N\sum_{i=1}^{N}x_i^2 - (\sum_{i=1}^{N}x_i)^2}} \qquad sb_1 = \sqrt{\frac{s^2_{\text{ост}}\, N}{N\sum_{i=1}^{N}x_i^2 - (\sum_{i=1}^{N}x_i)^2}} \; . \quad (2.16)$$

Если t_j больше табличного значения для выбранного уровня значимости, то коэффициент b_j значимо отличен от нуля. В противном случае он исключается из уравнения.

Таким образом, создание статистической модели технологического процесса включает следующие этапы:

сбор исходного материала представляет собой результаты проведения экспериментов с различными начальными условиями, определяемыми по плану эксперимента;

определение вида зависимости между факторами и функцией отклика – проведение расчетов (вручную или на ЭВМ) с целью нахождения численных значений коэффициентов, входящих в статистическую модель;

статистический анализ результатов, который включает в себя сопоставление экспериментальных и расчетных данных, т. е. представляет собой проверку на адекватность модели реальному процессу, для чего проверяется значимость коэффициентов, входящих в модель, и оценивается сила связи между факторами и функцией отклика в модели;

анализ полученного уравнения с точки зрения технологии для подбора наиболее эффективных условий проведения процесса.

Создание такого рода моделей за ограниченный период времени возможно только при использовании планирования эксперимента и широкого применения вычислительной техники в лабораторном практикуме, что позволит значительно ускорить проведение вышеупомянутых этапов.

К достоинствам статистической модели относятся простота, что особенно существенно при изучении сложных многофакторных технологических процессов, и высокая надежность интерполяции (т. е. описание процесса в рамках эксперимента).

Главный недостаток – малая надежность экстраполяции (т. е. неприменимость найденных зависимостей за областью проведения эксперимента).

2.2. ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТ ПРИ ОПТИМАЛЬНОМ ИССЛЕДОВАНИИ

Основные лабораторные работы по переработке жиров являются экспериментальными: определение оптимальных условий процесса, максимального выхода продукции и т. д.

Перечень работ лабораторного практикума предполагает проведение в лабораторных условиях основных технологических процессов переработки жиров, широко используемых в промышленности. Поэто-

му основное внимание будет уделено созданию статистических моделей, описывающих область, близкую к оптимуму по различным технологическим показателям. Лимитированное время проведения работ накладывает определенные ограничения как на количество опытов, проводимых в рамках той или иной работы, так и на время, затрачиваемое на получение модели и ее оптимизацию. Простейшим типом плана, допускающим оптимизацию, является план второго порядка на трех уровнях, при реализации которого получаются модели, содержащие квадратичные параметры. Общий вид такой модели представлен полиномом второго порядка

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + ... + b_kx_k + b_{12}x_1x_2 + ... + b_{k-1}x_{k-1}x_k + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + ... + b_{kk}x_k^2, \quad (2.17)$$

где k – количество факторов статистической модели; b_{ij} – коэффициенты полинома.

Для сокращения количества опытов и экономии времени предлагается использовать насыщенные планы эксперимента (или близкие к насыщенным), т. е. такие, в которых число опытов совпадает с числом коэффициентов модели (полинома). Матрица эксперимента до трех факторов включительно приведена в табл. 1.

1. Матрица планов

№ плана	Факторы	Уровни факторов в кодированных переменных в опытах x											Характеристика плана
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
		Однофакторные планы											
1	x_1	–1	1	0									Насыщенный
2	x_2	–1	1	0	0								Композиционный
		Двухфакторные планы											
3	x_1	–1	–1	1	1	0	1						Насыщенный
	x_2	–1	1	–1	1	1	0						»
4	x_1	–1	1	–1	1	1	0	0					Композиционный
	x_2	–1	–1	1	1	0	1	0					То же
		Трехфакторные планы											
5	x_1	–1	1	0	0	–1	1	1	–1	–1	1		Насыщенный
	x_2	–1	0	1	0	1	–1	1	–1	1	–1		То же
	x_3	–1	0	0	1	1	1	–1	1	–1	–1		»
6	x_1	–1	1	–1	1	–1	1	0	0	0	0	0	Композиционный
	x_2	–1	–1	1	1	0	0	–1	–1	0	0	0	»
	x_3	1	–1	–1	1	0	0	0	0	–1	1	0	»

Учитывая возможность использования приведенных планов эксперимента к различным объектам исследования, уровни факторов

даны в кодированном виде. В этом случае 0 представляет собой среднее значение фактора на изучаемом интервале, –1 – нижнее (минимальное) значение фактора; 1 – верхнее (максимальное) значение. В этом случае шаг плана соответствует отклонению значения фактора от центра изучаемого интервала к его границам ±1.

Для перехода от кодированных значений факторов к реальным используется формула

$$x_i = (z_i - z_0)/\Delta z; \quad (2.18)$$

где x_i – кодированное значение фактора в интервале (–1...1); z_i – реальное значение фактора;

$$z_0 = \frac{z_i^{max} + z_i^{min}}{2}$$ – центр плана;

$$\Delta z = \frac{z_i^{max} - z_i^{min}}{2}$$ – шаг плана;

z_i^{max} – максимальное значение реального фактора в эксперименте; z_i^{min} – минимальное значение реального фактора в эксперименте.

Таким образом, центр плана выбирается как среднее значение факторов, а шаг плана определяется границами области, в которой изучается влияние факторов на функцию отклика.

Как видно из табл. 1, количество опытов быстро возрастает с увеличением числа факторов. Для успешного проведения практикума рекомендуется следующая организация работ.

1. Вся группа студентов разбивается на ячейки, каждая из которых выполняет объем работ по реализации плана. При этом каждый студент выполняет один опыт из матрицы плана, приведенной в табл. 1. Следовательно, каждый студент выполняет индивидуальный объем работы.

2. За время одного лабораторного занятия группа проводит работы с одним образцом. Это дает возможность преподавателю обобщить результаты работы отдельных ячеек и иметь достоверную информацию о качестве работы студента.

3. Все промежуточные расчеты выполняют с применением вычислительной техники по программам, приведенным в приложениях и разделах статобработки.

При использовании композиционных планов количество экспериментов больше, чем число коэффициентов в полиноме (уравнении регрессии), что позволяет оценить ошибку отдельного опыта и, следовательно, индивидуально оценить качество работы студентов.

Такая организация лабораторного практикума дает возможность сочетать индивидуальный подход в обучении студентов с преимуществами коллективной формы организации труда.

Пример. Провести работу по однофакторной оптимизации процесса гидратации масла. Определить зависимость массовой доли фосфолипидов в гидратированном подсолнечном масле от количества воды, введенной в масло для гидратации, и найти оптимальное количество воды, обеспечивающее минимальную массовую долю фосфолипидов в масле после гидратации. Для этого использован однофакторный план второго порядка на трех уровнях.

За центр плана эксперимента принято количество воды, идущей на гидратацию, равное 2,0 % к массе масла, что соответствует центру интервала, принятому в промышленности. Шаг эксперимента равен 1,0.

2. Результаты эксперимента по однофакторной оптимизации процесса гидратации

Номер опыта i	Фактор — количество воды на гидратацию, % к массе масла		Функция отклика — массовая доля фосфолипидов, % (y)	
	кодированный x	реальный z	эксперимент y_i	расчет $\hat{y}_i$
1	–1	1,0	0,47	0,47
2	1	3,0	0,32	0,32
3	0	2,0	0,19	0,20
4	0	2,0	0,21	0,20

После проведения эксперимента пробной гидратации с использованием реальных значений фактора z в четырех опытах при использовании для гидратации воды в количестве z результаты определения массовой доли фосфолипидов в гидратированном масле y заносят в табл. 2.

Выявление связи между фактором и функцией отклика ищем в виде полинома второй степени (параболы)

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x + b_2 x^2.$$

Система уравнений, аналогичных уравнению (2.6), имеет вид

$$b_0 4 + b_1 \sum_{i=1}^{4} x_i + b_2 \sum_{i=1}^{4} x_i^2 = \sum_{i=1}^{4} y_i;$$

$$b_0 \sum_{i=1}^{4} x_i + b_1 \sum_{i=1}^{4} x_i^2 + b_2 \sum_{i=1}^{4} x_i^3 = \sum_{i=1}^{4} x_i y_i; \quad (2.19)$$

$$b_0 \sum_{i=1}^{4} x_i^2 + b_1 \sum_{i=1}^{4} x_i^3 + b_2 \sum_{i=1}^{4} x_i^4 = \sum_{i=1}^{4} x_i^2 y_i .$$

Для упрощения вычислений значения фактора использованы в безразмерной системе координат, т. е. $-1 \leqslant x \leqslant +1$.

Используя значения y_i и x_i, приведенные в табл. 2, решаем систему уравнений (2.19) и находим коэффициенты уравнений b_j:

$$4b_0 + 0b_1 + 2b_2 = 1{,}19;$$
$$0b_0 + 2b_1 + 0b_2 = -0{,}15;$$
$$2b_0 + 0b_1 + 2b_2 = 0{,}79.$$

Подставляя значение коэффициентов b_j в уравнение параболы

$$\hat{y} = 0{,}200 - 0{,}075x + 0{,}195x^2,$$

где $\hat{y}$ — расчетное значение функции отклика; x — кодированное значение фактора.

Можем рассчитать и сравнить экспериментальные y_i и расчетные $\hat{y}_i$ значения функции отклика. Эти значения приведены в табл. 2.

Для оценки тесноты нелинейной связи используем корреляционное отношение θ, определяемое по формуле (2.13),

$$\theta = \sqrt{1 - \frac{(4-3)\, s^2_{\text{ост}}}{(4-1)\, s^2_4}} .$$

Из формулы (2.14) имеем

$$s^2_{\text{ост}} = \frac{1}{4-3} \left[(0{,}47 - 0{,}47)^2 + (0{,}32 - 0{,}32)^2 + (0{,}19 - 0{,}20)^2 + (0{,}21 - 0{,}19)^2\right] = 0{,}0002;$$

$$\bar{y} = \frac{1}{4} (0{,}47 + 0{,}32 + 0{,}19 + 0{,}21) = 0{,}297;$$

$$s^2_y = \frac{1}{4-1} \left[(0{,}47 - 0{,}297)^2 + (0{,}32 - 0{,}297)^2 + (0{,}19 - 0{,}297)^2 + (0{,}21 - 0{,}297)^2\right] = 0{,}0165.$$

$$\theta = \sqrt{1 - \frac{0{,}0002}{3 \cdot 0{,}0165}} = 0{,}998.$$

Близость корреляционного отношения к единице свидетельствует о практически функциональной зависимости между фактором и функцией отклика. Поэтому, опуская оценку значимости коэффициентов b_j, переходим к нахождению фактора x, обеспечивающего минимальное значение функции отклика. Для этого применяем градиентный метод, т. е. определяем экстремум функции

$$y = 0{,}200 - 0{,}075x + 0{,}195x^2,$$

дифференцируя и приравнивая производную нулю, получим

$$\frac{dy}{dx} = -0{,}075 + 2 \cdot 0{,}195x = 0,$$

отсюда

$$x_{\min} = \frac{0{,}075}{2 \cdot 0{,}195} = 0{,}192.$$

Подставив полученные значения в исходное уравнение, имеем

$y_{min} = 0,200 - 0,075 \cdot 0,192 + 0,195(0,192)^2 = 0,193$ %.

Таким образом, минимальная массовая доля фосфолипидов в гидратированном масле соответствует 0,19 %.

Для определения оптимального количества воды для гидратации данного масла воспользуемся формулой (2.18) перехода от кодированных значений фактора к реальным.

Используя данные табл. 2, имеем

$$z_0 = \frac{3,0 + 1,0}{2} = 2,0\ \%;$$

$$\Delta z = \frac{3,0 - 1,0}{2} = 1,0\ \%;$$

$$0,192 = \frac{z_i - 2,0}{1},$$

откуда $z_i = 2,0 + 0,192 = 2,192$ %.

Таким образом, для гидратации исследуемого масла необходимо добавлять 2,19 % воды к массе масла. В этом случае ожидать минимальной массовой доли фосфолипидов в гидратированном масле, т. е. максимальной степени гидратации.

2.3. ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ТЕХНИКИ В ЛАБОРАТОРНОМ ПРАКТИКУМЕ

Как было отмечено выше, создание статистических моделей базируется на значительном объеме вычислений. Применение вычислительной техники позволяет значительно ускорить обработку экспериментальных данных и сосредоточить внимание на технологическом анализе получаемых зависимостей. Основные области применения вычислительной техники в лабораторном практикуме – это автоматизация анализа работы, проведение вспомогательных расчетов, определение параметров модели, оптимизационное моделирование и контроль результатов эксперимента. Учитывая, что сложность нелинейной статистической модели растет в геометрической прогрессии от числа входящих в нее факторов, следует четко разграничить задачи, решаемые различными классами ЭВМ.

При наличии программируемых микрокалькуляторов серии "Электроника" БЗ-21 или БЗ-34 следует ограничиться одно- и двухфакторными моделями, а также автоматизацией вычислений содержания компонента по результатам анализов (титрования, определение коэффициента рефракции, изменение массы и т. д.). Используя дополнительные возможности, предоставляемые серией "Электроника МК" (62, 64 и т. д.), можно практически полностью автоматизировать проведение анализов, основанных на измерении различных физико-химических величин (определение кислотности потенциометрическим титрованием, pH-метрия и т. д.). Однако создание и анализ многофакторных моделей следует проводить на микро-ЭВМ типа ДВК, "Агат", "Электроника 60" и др. Использование микро-ЭВМ позволяет автоматизировать статистический анализ многофакторных (число факторов до семи включительно) моделей, построенных на основе планирования эксперимента, а также контролировать результаты при проведении лабораторных работ.

В данном учебном пособии прикладные программы по обработке результатов исследований, оптимизации и других будут помещены в разделах, посвященных статистической обработке результатов эксперимента. Общие программы собраны в приложении.

3 глава

РАФИНАЦИЯ ЖИРОВ И МАСЕЛ

Рафинация объединяет цикл последовательно осуществляемых операций, предназначенных для удаления из масла сопутствующих и других веществ для придания ему необходимого качества.

Жиры растительного и животного происхождения включают глицериды*, сопутствующие вещества, примеси.

Глицериды различаются по составу, строению и степени непредельности входящих в их состав жирных кислот.

К сопутствующим относятся вещества, образующиеся и накапливающиеся в семенах в процессе созревания и переходящие в масло при его извлечении: фосфорсодержащие (фосфолипиды); жирные кислоты, воски и воскоподобные; красящие (пигменты) – каротиноиды, хлорофиллы, госсипол; стерины; вещества, определяющие вкус и запах; сложные соединения типа гликолипидов, липопротеидов; другие вещества, а также образующиеся в процессе получения или хранения масла – продукты окислительной порчи (альдегиды, кетоны, низкомолекулярные кислоты), продукты термических превращений глицеридов и сопутствующих веществ, продукты полимеризации, гидролитического распада триглицеридов и другие вещества.

---

* Согласно *sn*-номенклатуре триглицериды называют триацилглицеролами. В практике чаще используется тривиальное название – триглицериды или глицериды; последние представляют сумму полных и неполных триглицеридов. Здесь и в дальнейшем эти соединения будут называться триглицеридами или глицеридами.

Разнообразие свойств сопутствующих веществ затрудняет их удаление одним каким-нибудь приемом, поэтому рафинация представляет собой многостадийный процесс.

Примеси – это механические включения (твердая фаза), представляющие собой частицы мезги, остатки жмыха, шрота, остатки катализаторных солей, мыла, растворителя и т. д. Они удаляются в основном при первичной очистке масла. К примесям относится также влага. В связи с интенсивной химизацией сельского хозяйства в семенах обнаруживаются различные ядохимикаты и продукты их превращений (гербициды и пестициды), используемые для борьбы с сельскохозяйственными вредителями и болезнями, накапливающиеся в жировых тканях семян и переходящие в масло. Могут также содержаться и соединения типа 3,4-бензпирена, являющиеся канцерогенными веществами.

Пищевая промышленность выпускает жиры и масла для непосредственного употребления в пищу, для изготовления маргариновой продукции, майонеза, гидрогенизированных жиров, мыла, глицерина, жирных кислот, олиф и др.

Полный цикл рафинации предусматривает выведение фосфолипидов, восковых веществ, удаление свободных жирных кислот, красящих и одорирующих веществ. Для этой цели используют различные операции, в основе которых лежит избирательная способность некоторых реагентов по отношению к отдельным веществам. Так, фосфолипиды выделяются из масла гидратацией водой или разбавленными водными растворами электролитов. Свободные жирные кислоты выводятся из масла в виде натриевых солей или методом дистилляции, красящие вещества извлекаются с помощью сорбентов, одорирующие – дезодорацией.

Перечисленные операции не являются строго избирательными. Так, при гидратации происходит некоторое снижение содержания свободных кислот, при нейтрализации частичное осветление масла и др.

В зависимости от состава исходных жиров и дальнейшего использования выбирают необходимые операции рафинации. Так, если масла предназначены для пищевых целей, то согласно существующим ГОСТам они должны подвергаться полному циклу рафинации, включая дезодорацию.

Масла, используемые для производства гидрированных жиров, подвергаются всем описанным операциям рафинации, за исключением дезодорации.

В настоящее время для масел и жиров с низким исходным кислотным числом рекомендован метод дистилляционной рафинации, исключающий из схемы такие операции, как щелочная нейтрализация и удаление мыла. Снижение содержания свободных жирных кислот достигается в дезодораторе, где благодаря специально подобранным технологическим режимам обеспечивается одновременная отгонка свободных жирных кислот вместе с одорирующими веществами.

Эффективность процесса рафинации характеризуется рядом показателей. Основным является максимальное сохранение в неизменном виде глицеридной части масла, определяющей его пищевое и физиологическое значение. Кроме того, при осуществлении процесса стремятся к снижению отходов и потерь нейтральных жиров, иначе выбранный метод рафинации будет малоэффективным, и даже несмотря на высокое качество полученного готового продукта применение метода ограничивается.

3.1. ТЕХНОХИМИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ РАФИНАЦИОННОГО ПРОИЗВОДСТВА

При рафинации жиров осуществляют технохимический контроль, которым предусматриваются определение, регулирование и в некоторых случаях непрерывная фиксация режимов проведения процессов (температура и давление, влажность, концентрация применяемых растворов и т. д.), а также установление качества или состава исходных, промежуточных и конечных продуктов.

На всех этапах рафинации контролируют:

при гидратации – масло, поступающее в цех, по кислотному числу, массовой доле влаги и гидратирующих веществ (фосфолипидов);

количество воды, температуру;

по мере необходимости проводят пробную гидратацию;

характер формирования хлопьев фосфатидной эмульсии;

в гидратированном масле – массовую долю влаги, фосфолипидов, кислотное число и цветность по мере необходимости;

при нейтрализации – концентрацию и температуру раствора гидроксида натрия, температуру масла;

в нейтрализованном масле – кислотное число;

при промывке – температуру масла и содержание мыла в масле (качественно);

в промытом масле – массовую долю мыла;

при обработке масла лимонной кислотой – температуру масла;

в процессе высушивания – температуру и вакуум в аппарате и наличие влаги в масле (качественно);

при отбелке – температуру масла, остаточное давление в аппаратах, количество сорбента, качество фильтрования (прозрачность), давление фильтрования по манометру, в отбеленном масле – цветность по мере необходимости, прозрачность, массовую долю влаги и мыла, кислотное число, массовую долю мыла;

при дезодорации – температуру жира и пара, остаточное давление в аппарате, давление и количество пара на барботаж, запах и вкус жира, температуру охлаждающей воды на конденсаторы, в дезодорированном масле – кислотное число, массовую долю влаги и мыла; органолептическую оценку – цвет, вкус, запах, прозрачность.

При рафинации осуществляют следующий контроль жиросодержащих отходов:

мыльный раствор (соапсток) – массовую долю гидроксида натрия, общую жирность, отдельно жирные кислоты и нейтральный жир;

жир из жироловушки – массовую долю жира;

производственные воды – массовую долю жира, ионов Cl^- и т. д., pH среды;

отработанная отбельная глина – массовую долю жира.

3.2. ГИДРАТАЦИЯ

Гидратация фосфолипидов с целью их извлечения является важнейшей технологической операцией в схеме рафинации растительных масел.

Содержание фосфолипидов в маслах зависит от вида сырья, способов и технологических режимов извлечения масла и колеблется в широких пределах.

Фосфолипиды являются биологически активными веществами и повышают пищевую ценность масел, но благодаря неустойчивости значительная часть их при охлаждении или попадании влаги самопроизвольно коагулирует и выпадает в осадок, ухудшая товарный вид масла. Фосфолипиды оказывают отрицательное влияние на отдельные процессы переработки масел.

Это приводит к необходимости извлечения фосфолипидов из масел на начальных стадиях рафинации. В целях максимального сохранения качества фосфолипидов гидратация должна осуществляться непосредственно на маслозаводах, что позволяет достичь лучшего эффекта гидратации, высокого качества масла и фосфолипидных концентратов.

Фосфолипиды относятся к дифильным соединениям, и это определяет их состояние в масле в виде различных структур ассоциированных молекул. Особенности структур и состава отдельных ассоциатов характеризуют их стабильность и отношение к внешним факторам (влага, температура и др.). Большинство из них под влиянием воды, попадающей в масло, как вследствие химического, так и физико-химического взаимодействия гидрофилизируется, что снижает их агрегативную устойчивость, приводит к коагуляции и выделению в виде фосфолипидной эмульсии. Отдельные группы ассоциированных молекул достаточно устойчивы к действию воды и при гидратации сохраняются в масле. Они условно относятся к так называемым негидратируемым фосфолипидам.

Для повышения эффекта гидратации в качестве гидратирующего агента используют, помимо воды, слабые растворы электролитов. Есть рекомендации по проведению гидратации фосфолипидов растворами с определенным pH.

В настоящее время гидратация рассматривается как процесс извлечения фосфолипидов, имеющих самостоятельное промышленное значение. Для их получения выделенную при гидратации масла фосфолипидную эмульсию сушат под вакуумом до содержания влаги 1 % и

направляют потребителю в виде фосфолипидного концентрата.

Полнота выведения фосфолипидов зависит от первоначального их содержания в масле, способа гидратации, количества и вида гидратирующего агента, температуры и др.

Для определения параметров процесса рекомендуется проводить в лабораторных условиях пробную гидратацию.

3.2.1. МЕТОДИКИ АНАЛИЗОВ ПРОЦЕССА ГИДРАТАЦИИ

3.2.1.1. Определение кислотного числа

Кислотное число (к. ч.) – это количество миллиграммов гидроксида калия (KOH), необходимое для нейтрализации свободных жирных кислот, содержащихся в 1 г жира.

Количество свободных жирных кислот зависит от качества жирового сырья, способа получения масла или жира, условий его хранения и др.

Кислотное число является одним из основных качественных показателей масел и жиров.

Определение кислотного числа светлых масел

Принцип метода. Этот метод основан на титровании пробы жира раствором гидроксида щелочного металла в присутствии индикатора фенолфталеина.

В качестве растворителя для жира применяют нейтрализованную смесь спирта с диэтиловым эфиром или бензином.

Реактивы: нейтрализованная смесь 96 %-ного этилового спирта и диэтилового эфира (1 : 2), 1 %-ный спиртовой раствор фенолфталеина; 0,1 м спиртовой раствор гидроксида щелочного металла.

Химическая посуда: плоскодонная широкогорлая колба вместимостью 100 $см^3$.

Техника выполнения. В колбу отвешивают на аналитических весах 3–5 г жира, приливают 50 $см^3$ нейтрализованной смеси диэтилового эфира и этилового спирта и растворяют жир. Сюда же добавляют 3–5 капель 1 %-ного раствора фенофталеина.

Полученный раствор при постоянном перемешивании титруют из бюретки 0,1 м. спиртовым раствором гидроксида щелочного металла до появления слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 30 с.

Кислотное число к. ч. (в мг KOH/г) вычисляют по формуле

к. ч. = $5{,}611\,aK/m$,

где 5,611 – титр 0,1 м. раствора гидроксида калия, мг/$см^3$; a – количество 0,1 м. раствора гидроксида калия, израсходованного на титроваине, $см^3$; K – поправка к титру; m – масса анализируемого масла, г.

При анализе нерафинированных масел допустимые расхождения между параллельными определениями составляют 0,10 мг KOH/г. При

анализе рафинированных масел расхождения между параллельными определениями не должны превышать 0,06 мг КОН/г.

Допустимая относительная погрешность ±10 %.

Так как при определении кислотного числа темных масел затруднительно установить момент изменения окраски индикатора (темная окраска раствора), то рекомендуются солевой метод и метод потенциометрического титрования. Последний, как правило, используют для исследовательских целей.

Солевой метод

Принцип метода. Особенностью метода является то, что растворитель для жира не применяют. Для четкого разделения фаз вводят насыщенный нейтральный водный раствор хлорида натрия. Титрование производят в присутствии индикатора фенолфталеина. После связывания всех свободных жирных кислот избыточное количество гидроксида щелочного металла переходит в раствор хлорида натрия и окрашивает его в светло-розовый цвет.

Хлорид натрия подавляет гидролиз мыла и устраняет образование стойких эмульсий при титровании.

Реактивы: насыщенный нейтральный раствор хлорида натрия; 1 %-ный спиртовой раствор фенолфталеина; 0,1 м. раствор гидроксида калия.

Химическая посуда: колба с пришлифованной пробкой вместимостью 250 см³.

Техника выполнения. В колбу отвешивают на технических весах около 10 г масла, приливают 50–60 см³ раствора хлорида натрия и 0,5 см³ раствора фенолфталеина. Колбу закрывают пробкой, встряхивают и титруют 0,1 м. раствором гидроксида калия (при более высоком кислотном числе можно применять 0,25 м. раствор). При титровании встряхивание повторяют всякий раз после прибавления 4–5 капель раствора гидроксида калия до тех пор, пока не исчезнет окраска нижнего слоя жидкости. Если после очередного встряхивания окраска начинает медленно исчезать, колбу встряхивают после прибавления 1–2 капель раствора гидроксида калия. Титрование ведут до появления устойчивого розового окрашивания нижнего слоя жидкости в течение 30 с.

Кислотное число определяют по формуле, приведенной на с. 21.

3.2.1.2. Определение массовой доли фосфолипидов

Основными представителями соединений фосфора в растительных маслах являются фосфолипиды, продукты взаимодействия их с сахарами (меланофосфолипиды), госсиполом (госсифосфолипиды) и другими веществами. Количество фосфолипидов в растительных маслах колеблется в широких пределах в зависимости от их содержания в семенах, способов и технологических режимов извлечения масла и степени его очистки.

Массовая доля фосфолипидов в маслах регламентируется ГОСТом.

Для оперативного контроля производства этот показатель позволяет определить необходимое количество гидратирующего агента и установить эффект гидратации.

Массовая доля фосфолипидов в масле определяется условным пересчетом найденного количества фосфора на какой-либо индивидуальный фосфолипид, чаще всего на стеароолеолецитин, и выражается в процентах стеаролецитина. В некоторых случаях содержание фосфолипидов выражается в процентах P_2O_5.

Количество фосфорсодержащих веществ может быть определено химическими методами, однако более современным, быстрым и точным является колориметрический. Этот метод рекомендуется для определения фосфора в нерафинированных, рафинированных маслах и в фосфолипидных концентратах. Стабильность его зависит от используемого вида восстановителя.

Известны различные варианты метода, различающиеся применяемым восстановителем, выбором pH раствора, температурой и продолжительностью реакции.

Ниже приведены методы колориметрического определения фосфора, где в качестве восстановителя используется молибденовый реагент.

Определение доли фосфолипидов макрометодом

Принцип метода. Метод основан на способности фосфорно-молибденового комплекса восстанавливаться гидразинсульфатом $H_2N-NH_2 \times \times H_2SO_4$ до молибденовой сини и измерении оптической плотности окрашенных растворов.

Реактивы: молибденовый реагент; оксид магния; 1 м. раствор серной кислоты.

Химическая посуда и приборы: мерные колбы вместимостью 100, 500 и 1000 см³, фарфоровый тигель № 3; фотоэлектроколориметр; пипетка на 50 см³; баня водяная; электроплитка, печь муфельная.

Техника выполнения. В фарфоровый тигель на аналитических весах отвешивают определенное количество исследуемого образца масла: нерафинированного и гидратированного около 0,5 г, рафинированного около 1,3 г, фосфатидного концентрата около 0,5 г.

К пробе масла прибавляют 0,75 г, а к пробе фосфолипидного концентрата 2,5 г оксида магния, обугливают на электроплитке и прокаливают в муфеле при 800–850 °С в течение 1,5 ч (остаток в тигле должен быть белого цвета). Затем после охлаждения в тигель приливают 20 см³ 1 м. раствора серной кислоты и, не дожидаясь полного растворения осадка, сливают в мерную колбу через воронку; тигель и воронку ополаскивают 20 см³ дистиллированной воды.

Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ (при анализе гидратированных и рафинированных масел) или в мерную колбу вместимостью 500 см³ (при анализе нерафинированных масел и фосфолипидного концентрата) и доводят

водой до метки. Затем отбирают пипеткой 50 см³ и помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³. К растворам, находящимся в колбах вместимостью 100 см³, добавляют в качестве восстановителя 20 см³ молибденового реагента. Раствор выдерживают в течение 30 мин на кипящей водяной бане до окончания реакции, о чем судят по прекращению изменения окраски (синяя). Затем раствор охлаждают до комнатной температуры, объем доводят до метки водой и измеряют оптическую плотность в кювете толщиной 1 см на фотоэлектроколориметре с красным светофильтром № 4 (λ = 857 нм) по отношению к контрольной пробе.

Контрольную пробу готовят следующим образом. В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 0,75 г свежепрокаленного оксида магния при анализе масла и 0,25 г при анализе фосфатидного концентрата. Добавляют 20 см³ 1 м. раствора серной кислоты, 20 см³ молибденового реагента, 20 см³ дистиллированной воды, нагревают на кипящей водяной бане в течение 30 мин, охлаждают и объем доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор должен быть прозрачным.

Массовую долю фосфора определяют в анализируемом растворе по калибровочному графику, построенному в координатах оптическая плотность – массовая доля фосфора в миллиграммах в 1 см³ раствора.

Расчет ведут по формулам:

массовая доля фосфора X (в %)

$$X = CV \cdot 100/(1000m) = CV/(10m);$$

массовая доля P_2O_5 (в %)

$$X_1 = 2{,}29\,CV/(10m);$$

массовая доля фосфолипидов X_2 (в %) в пересчете на стеароолеолецитин

$$X_2 = 26{,}03\,CV/(10m),$$

где C – массовая доля фосфора в анализируемом растворе, определенная по калибровочному графику, мг/см³; V – объем анализируемого раствора: при анализе гидратированных и рафинированных масел 100 см³, при анализе нерафинированных масел и фосфолипидных концентратов 100 · 10 = 1000 см³; m – масса анализируемого продукта, г; 2,29 – коэффициент пересчета фосфора на P_2O_5; 26,03 – коэффициент пересчета фосфора на стеароолеолецитин.

Чувствительность метода составляет 0,002 мг фосфора в 1 см³ раствора, или 0,002 % фосфора (при пробе 1 г). Относительная ошибка метода ±3 %.

Приготовление молибденового реагента. В мерной колбе вместимостью 1000 см³ растворяют 6,85 г молибдата аммония и 0,4 г концентрированной серной кислоты и после охлаждения доводят водой до метки.

Полученный светло-коричневый раствор выдерживают в темноте 10 ч, после чего его можно применять в течение месяца.

Приготовление стандартных растворов и построение калибровочного графика. Для приготовления стандартных растворов используют дигидрофосфат калия (KH_2PO_4), предварительно прокаленный и провеpенный на содержание в нем фосфора.

Растворяют в 1 л дистиллированной воды 0,1915 г дигидрофосфата калия, что соответствует содержанию фосфора 0,0437 мг/см³. В мерные колбы вместимостью 100 см³ берут 1, 2, 3 см³ и т. д. приготовленного раствора и добавляют в каждую по 0,75 г свежепрокаленного оксида магния, 20 см³ 1 м. раствора серной кислоты, 20 см³ воды и 20 см³ молибденового реагента. Подогревают на водяной бане в течение 30 мин, охлаждают и доводят до общего объема 100 см³. Измеряют оптическую плотность по отношению к контрольной пробе и строят калибровочный график в координатах оптическая плотность – массовая доля фосфора в миллиграммах на миллиметр.

Определение массовой доли фосфолипидов полумикрометодом

Принцип метода. В этом методе используют меньшие пробы, меньшие объемы реагентов, что приводит к сокращению времени, требуемого для выполнения анализа. В качестве восстанавливающего раствора применяется молибденовый реагент.

Приготовление восстанавливающего раствора. Готовят 1 %-ный раствор молибдата аммония в 1,25 м. растворе серной кислоты и 0,15 %-ный раствор гидразинсульфата в дистиллированной воде. Для приготовления восстанавливающего раствора смешивают два указанных раствора и разбавляют водой в соотношении 2 : 5 : 1 : 6,5.

Реактивы: оксид магния, концентрированная серная кислота (плотность 1840 кг/м³).

Химическая посуда: фарфоровый тигель № 3, мерная колба вместимостью 50 см³.

Техника выполнения. На аналитических весах в тигель отвешивают 0,1–0,2 г нерафинированного и 0,3–0,4 г гидратированного масла. Пробу засыпают 0,25 г оксида магния (MgO) так, чтобы она была полностью покрыта.

Для распределения масла на оксиде магния тигель ставят на 1 ч в сушильный шкаф при температуре 105 °С. Затем содержимое тигля обугливают на электроплитке в течение 2 ч, постепенно повышая температуру до 400 °С и окончательно прокаливают в муфеле в течение 1 ч при 800 °С.

Тигель охлаждают до комнатной температуры и содержимое его растворяют, последовательно добавляя 3 см³ дистиллированной воды и 1 см³ концентрированной серной кислоты. Раствор должен быть прозрачным. Затем количественно переносят его в мерную колбу вместимостью 50 см³, тигель промывают сначала 20 см³ дистиллированной воды, а затем 20 см³ восстанавливающего раствора и доводят раствор в колбе до метки дистиллированной водой. Содержимое колбы перемешивают и помещают на 30 мин в кипящую баню для окончания реакции, о чем судят по прекращению изменения окраски

(синяя). Затем колбу охлаждают до комнатной температуры и колориметрируют на фотоэлектроколориметре при λ = 837 нм с красным светофильтром по сравнению с контрольным образцом, который готовят так же, как и рабочий, только без пробы масла.

Массовую долю фосфора X (в %) рассчитывают по формуле

$$X = CV \cdot 100/(1000m) = CV/(10m),$$

где C – количество фосфора в анализируемом растворе, определенное по калибровочному графику, мг/см^3; V – объем анализируемого раствора (50 см^3); m – масса исследуемого образца, г.

Приготовление стандартных растворов и построение калибровочного графика производят так же, как указано на с. 25.

3.2.1.3. Определение массовой доли влаги и летучих веществ

Принцип метода. Метод основан на высушивании пробы масел при температуре 100–105 °С до постоянной массы.

Химическая посуда и приборы: бюкса диаметром 40–50 мм и высотой не более 35 мм; термостат.

Техника выполнения. В предварительно высушенную в термостате в течение 30 мин при температуре 100–105 °С, охлажденную и взвешенную бюксу на аналитических весах отвешивают 3–5 г масла и высушивают при этой температуре в течение 30 мин. После охлаждения в эксикаторе и взвешивания повторяют высушивание масла, каждый раз в течение 15 мин до постоянной массы.

Постоянная масса считается достигнутой, если ее уменьшение при двух последовательных взвешиваниях не превышает 0,0005 г.

Массовую долю влаги X (в %) определяют по формуле

$$X = (m - m_1) \cdot 100/m_2,$$

где m – масса бюксы с маслом до высушивания, г; m_1 – масса бюксы с маслом после высушивания, г; $(m - m_1)$ – потеря влаги, г; m_2 – масса исходного масла, г.

3.2.2. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1. ПРОБНАЯ ГИДРАТАЦИЯ

Цель работы: определение технологических параметров процесса гидратации – количества воды, гидратирующего агента, температуры масла и др.

Приборы: лабораторная установка для пробной гидратации (рис. 3), бюретка, термометр, тахометр.

Техника выполнения. Предварительно по тахометру устанавливают необходимую частоту вращения мешалки *3*, одновременно отмечают напряжение по шкале ЛАТРа *1*.

На технических весах отвешивают 600 г испытуемого масла, помещают в гидрататор *6* и закрывают крышкой. Масло при перемешивании нагревают. Для того чтобы не перегреть масло, электронагреватель *7* выключают за 5–10 °С до достижения принятой температуры. Затем увеличивают частоту вращения мешалки *3* и вводят постепенно по каплям через отверстие *5* в крышке с помощью бюретки заданное количество дистиллированной воды (или другого гидратирующего агента), нагретой до принятой температуры масла. Продолжают перемешивать с той же интенсивностью в течение 15 мин, после чего снижают частоту вращения мешалки. По пробам, отобранным стеклянной трубкой без прекращения перемешивания, наблюдают за формированием хлопьев. Когда они начнут хорошо отделяться от масла и оседать, мешалку останавливают.

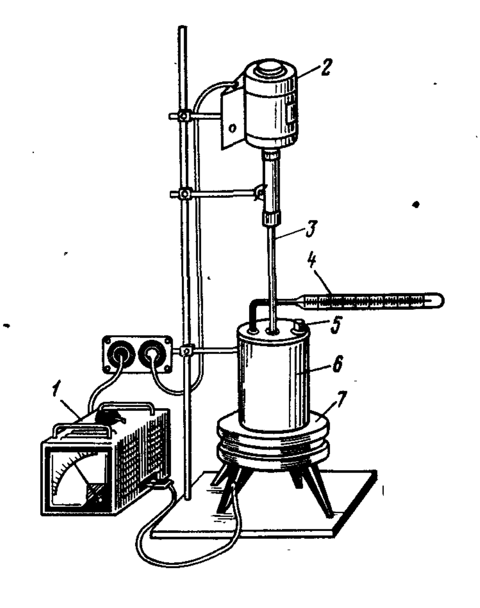


Рис. 3. Лабораторная установка для пробной гидратации:

1 – прибор ЛАТР; *2* – электродвигатель; *3* – мешалка; *4* – термометр; *5* – отверстие в крышке; *6* – гидрататор; *7* – электронагреватель

Гидратированное масло отстаивают в течение 30 мин при температуре гидратации и отделяют от фосфолипидной эмульсии декантацией. Для суждения о степени гидратируемости фосфолипидов определяют содержание их в исходном и гидратированном маслах; разность между этими показателями, выраженная в процентах к исходному содержанию, позволяет сделать вывод о степени их выведения.

Работу повторяют несколько раз, изменяя количество воды (гидратирующего агента), температуру, частоту вращения и др. Сравнивая полученные данные о степени выведения фосфолипидов, устанавливают оптимальные условия процесса.

3.2.3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОЛИЧЕСТВА ВОДЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА ГИДРАТАЦИИ МАСЕЛ ПУТЕМ ОДНОФАКТОРНОЙ ОПТИМИЗАЦИИ

Цель работы: получение зависимости между количеством воды, введенной в масло, и массовой долей фосфолипидов в гидратированном масле после разделения фаз отстаиванием или центрифугированием.

В этом случае фактором является количество воды, введенное в масло для гидратации (x), а функцией отклика – массовая доля фосфолипидов в гидратированном масле после разделения (y).

Поскольку основной задачей является максимальное выведение фосфолипидов из масла, то оптимизация должна быть направлена на минимизацию функции отклика.

Наиболее простая зависимость, имеющая экстремум (минимум или максимум), – парабола. В общем виде параболическая зависимость может быть представлена уравнением

$$y = b_0 + b_1x + b_2x^2, \quad (3.1)$$

где y – функция отклика (массовая доля фосфолипидов в гидратированном масле); x – фактор (количество воды, введенное в масло для гидратации); $b_{0,1,2}$ – коэффициенты уравнения (3.1).

Используя уравнение параболы (3.1) для описания процесса гидратации масла, планируют опыты так, чтобы с наименьшей ошибкой определить коэффициенты (b_0, b_1, b_2) и оценить их значимость. Для этого используют D-оптимальный план второго порядка, приведенный в приложении 1, включающий три (или четыре) опыта, проведенных на трех уровнях (–1, 0; +1) в кодированных переменных. Соответствие между кодированным значением фактора и реальным приведено в табл. 3.

3. Взаимосвязь между кодированным и реальным значениями фактора (количество воды для гидратации)

Наименование	Значения фактора	
	кодированные x	реальные z, %
Центр плана	0	2,65
Шаг Δx	1	2,35
Нижний уровень	–1	0,30

Количество воды, необходимое для нормального течения процесса гидратации, находится в пределах от 0,5 до 6 % к массе масла. Конкретные количества воды принимают в зависимости от условий эксперимента и имеющейся информации по согласованию с преподавателем.

Связь между фактором в кодированном виде (x) и реальным значением (z) можно получить по формуле

$$x = \frac{z - 2,65}{2,35}, \quad (3.2)$$

где x – кодированное значение фактора; z – реальное значение фактора, % H_2O.

4. Матрица однофакторного плана второго порядка

Номер опыта	Значения фактора		Функция отклика y, % СОЛ
	кодированные x	реальные z, % H_2O	
1	–1	0,30	
2	+1	5,00	
3	0	2,65	
4*	0	2,65	

* Четвертый опыт служит для оценки значимости коэффициентов уравнения (3.1).

Для определения зависимости (3.1) проводят гидратацию, изменяя количество воды для гидратации по матрице планирования, приведенной в табл. 4.

Температуру процесса, зависящую от природы нерафинированного масла, направляемого на гидратацию, поддерживают на постоянном уровне.

Исследования проводят на лабораторной установке для пробной гидратации (см. рис. 3). В качестве гидрататора можно использовать также химический стакан вместимостью 200 см³ или центрифужную пробирку на 200 см³.

Химическая посуда и приборы: установка для пробной гидратации или при ее отсутствии химический стакан (центрифужная пробирка) на 200 см³, механическая мешалка; бюретка; баня водяная; термометр; лабораторная центрифуга; электронагреватель.

Техника выполнения. В химический стакан отвешивают на технических весах 100 г исследуемого масла и помещают на электронагреватель. В масло погружают мешалку так, чтобы она приблизительно на 1 см не доходила до дна стакана, перемешивают и нагревают до заданной температуры. Для того чтобы не допустить перегрева, электронагреватель выключают за 5–10 °С до нужной температуры. В нагретое масло из бюретки медленно по каплям вводят воду в заданном количестве, нагретую до той же температуры, что и масло. По окончании ввода воды продолжают перемешивание в течение 5 мин, затем уменьшают частоту вращения мешалки и перемешивают еще 10–15 мин до образования хорошо осаждающихся хлопьев фосфолипидной эмульсии.

Мешалку останавливают и масло отстаивают.

При исследовании процесса гидратации с разделением фаз центрифугированием в центрифужную пробирку отвешивают на технических весах 100 г испытуемого масла и помещают ее в водяную баню. В дальнейшем поступают так же, как описано выше при проведении гидратации с разделением фаз отстаиванием. По окончании гидратации смесь центрифугируют при $n = 40$ с$^{-1}$ в течение 5 мин; масло декантируют.

Фосфолипидную эмульсию используют в работе № 5.

После проведения опытов и заполнения четвертой графы табл. 4 полученные данные показывают преподавателю, после чего обрабатывают результаты экспериментов по методикам, изложенным на с. 14–16.

В результате получают зависимость между изменением массовой доли фосфолипидов в гидратированном масле и количеством воды, вводимой в масло, на основании которой определяют количество воды, обеспечивающее наименьшее значение массовой доли фосфолипидов в гидратированном масле.

Полученные результаты подвергают статистической обработке, что позволяет получить статистическую модель данного процесса. Последующий анализ модели позволяет найти оптимальные условия проведения процесса гидратации (см. приложение, программа "Сетка").

3.2.4. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОЛИЧЕСТВА ВОДЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОЦЕСС ГИДРАТАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДВУХФАКТОРНОГО ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА. ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА

Цель работы: исследование влияния количества воды и температуры на эффективность процесса гидратации.

Количество воды на гидратацию, как отмечалось в работе № 2, принимают от 0,5 до 6 % к массе масла, а температуру гидратации – от 40 до 60 °С.

Эксперимент проводят на установке, описанной в работе № 2. При организации данной лабораторной работы будет использован двухфакторный план второго порядка на трех уровнях, приведенный в табл. 1.

Таблица перехода от кодированных значений факторов к реальным приведена ниже (табл. 5).

5. Взаимосвязь между кодированными значениями факторов и реальными*

Координаты плана	Кодированное значение x	Реальное значение факторов	
		$z_1 - H_2O$	$z_2 - t$, °С
Нижний уровень	–1	0,3	35
Верхний уровень	+1	6,3	65
Центр плана	0	3,3	50
Шаг	1	3,0	15

* Реальные значения факторов варьируют в зависимости от вида масла по согласованию с преподавателем.

Данную работу выполняет группа студентов, состоящая из шести-семи человек, каждый из которых проводит одну пробную гидратацию в соответствии с планом эксперимента, представленным в табл. 6, и полученные результаты вносит в эту же таблицу.

6. Насыщенный композиционный план второго порядка на трех уровнях

Номер опыта	Кодированное значение факторов		Реальное значение факторов		Функция отклика, % СОЛ
	x_1	x_2	z_1, %	z_2, °С	y
1	–1	–1	0,3	35	
2	–1	1	0,3	65	
3	1	–1	6,3	35	
4	1	1	6,3	65	
5	0	1	3,3	65	
6	1	0	6,3	50	

Статистическая обработка результатов эксперимента по гидратации, кроме получения адекватной статистической модели, позволяет определить численные значения факторов (вода и температура), обеспечивающие минимальное содержание фосфолипидов в масле. Эта задача включает определение значимости коэффициентов, входящих в регрессионное уравнение, проверку адекватности уравнения экспериментальным данным и определение значений факторов, обеспечивающих минимальное значение функции отклика.

Учитывая громоздкость математических выкладок, они не приводятся в данном практикуме.

Для проведения необходимых расчетов по оптимизации в приложении приведена соответствующая программа на ЭВМ "Минимум". Пользуясь программой и работая в диалоговом режиме, студент вводит запрашиваемые данные и после обработки получает статистическую модель в виде уравнения, доверительный интервал изменения коэффициентов, входящих в это уравнение, оптимальное значение факторов, которые обеспечивают минимальное значение функции отклика.

Процесс гидратации масла направлен на максимально возможный вывод фосфолипидов в виде товарного продукта – пищевого или кормового фосфолипидного концентрата. Учитывая, что фосфолипидный концентрат дороже масла, эффективность работы линии гидратации определяется количеством вырабатываемого фосфолипидного концентрата из 1 т масла. В данной работе выход фосфолипидов оценивают по разности их содержания в масле до и после гидратации. Было оценено влияние двух факторов – воды, подаваемой на гидратацию масла, и температуры процесса. Построены модели однофакторной и двухфакторной регрессионной зависимости, которые позволяют оценить влияние этих параметров на выход фосфолипидов из масла.

В этом случае оптимизация процесса заключается в поиске такого

соотношения параметров, которое обеспечивает минимум содержания фосфолипидов в гидратированном масле.

Существует целый ряд методов оптимизации такого рода. Наиболее простым из них является метод "Сетка" (или метод полного перебора). В этом случае пространство факторов покрывают сеткой с определенным шагом по каждому фактору. В узлах пересечения рассчитывают значение функции отклика и определяют ее минимальное значение. Значение факторов в этом случае и считается оптимальным, т. е. обеспечивающим минимум функции отклика (массовая доля фосфолипидов в гидратированном масле).

Учитывая, что в работах по гидратации используют нормированные на интервале −1...+1 значения факторов, а воспроизводимость пробной гидратации довольно низка, шаг по факторам выбирают из условия, чтобы расчетные значения функции отклика различались не менее чем на 30−50 % от среднего значения на оптимизируемом интервале. Это достигается, если шаг по фактору в безразмерных величинах находится в пределах 0,1−0,2. В этом случае количество точек на интервале (число узлов сетки) составит в одномерном варианте 20−40, в двумерном 400−1600.

Учитывая значительный объем вычислений, предлагают программу сеточной оптимизации, основанной на построении многомерной параболы вида

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \ldots + b_кx_к + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + \ldots + b_{кк}x_к^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + \ldots + b_{1к}x_1x_к + b_{23}x_2x_3 + \ldots + b_{2к}x_2x_к + \ldots + b(к-1)(кx_{к-1}x_к)$$

и последующей оптимизации методом сетки с поиском минимума (или максимума) функции отклика y.

Текст программы на языке Бейсик прилагается (см. приложение, программа "Сетка"). Программа может обрабатывать до 50 экспериментальных точек и определять оптимальные значения до пяти факторов включительно.

Обработку экспериментальных данных проводят по алгоритму, представленному на рис. 4.

Программа работает в диалоговом режиме. При работе программы "Сетка" на экране дисплея появляются вопросы, на которые надо ответить, вводя числовой материал, представляющий собой результаты эксперимента. После расчета на дисплее появляются оптимальные значения факторов, которые соответствуют минимальному значению функции отклика, и расчетное значение функции при этих оптимальных условиях проведения опыта.

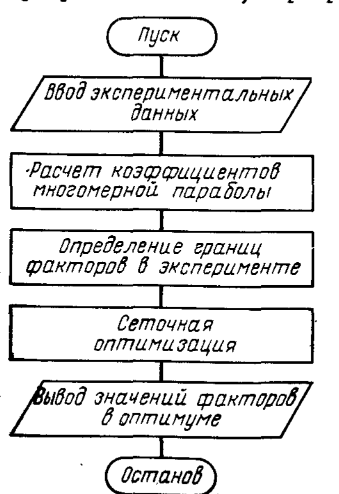


Рис. 4. Блок-схема многомерной сеточной оптимизации на параболе

Если значения хотя бы одного из факторов совпадают с границей исследуемого интервала, найденный оптимум носит условный характер. В этом случае уточнение значений оптимальных параметров процесса возможно при повторении эксперимента с центром плана, соответствующим условному оптимуму.

3.2.5. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЧЕСТВЕННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ГИДРАТИРОВАННОГО МАСЛА

Цель работы: определение основных показателей качества гидратированного масла.

Согласно существующим стандартам на растительные масла основными качественными показателями для светлых гидратированных масел являются цветное число, кислотное число, массовая доля фосфорсодержащих веществ, массовая доля влаги и летучих веществ.

По этим показателям студент анализирует гидратированное масло и сравнивает их со стандартными.

3.2.6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5. ПОЛУЧЕНИЕ ФОСФОЛИПИДНОГО КОНЦЕНТРАТА И ОЦЕНКА ЕГО КАЧЕСТВА

Под фосфолипидным концентратом понимают товарный продукт, содержащий различные группы фосфолипидов и некоторое количество масла. Состав фосфолипидных концентратов непостоянен и зависит от вида масла, способа получения фосфолипидного концентрата.

Цель работы: получить из фосфолипидной эмульсии фосфолипидный концентрат и исследовать его состав и качество.

Химическая посуда и приборы: стеклянная бюкса; лабораторный ротационно-пленочный сушильный аппарат марки PVO-64.

Техника выполнения. Фосфолипидную эмульсию, полученную при гидратации масла, помещают в сушильный ротационно-пленочный аппарат и высушивают при температуре 85−90 °С и остаточном давлении 0,15 кПа в течение 1 ч. Высушенный фосфолипидный концентрат должен представлять собой густую, медленнотекущую жидкость.

В фосфолипидном концентрате определяют массовую долю фосфолипидов, масла, влаги и веществ, не растворимых в диэтиловом эфире; цветное число; кислотное число масла.

Определение массовой доли влаги

Принцип метода. Метод основан на высушивании пробы фосфолипидного концентрата при температуре 100−105 °С.

Реактивы: прокаленный песок.

Химическая посуда и приборы: стеклянная или металлическая бюкса (со стеклянной палочкой) диаметром 5 см и высотой 4 см.

Техника выполнения. В предварительно взвешенную стеклянную или металлическую бюксу (с палочкой), содержащую 4–5 г песка, отвешивают на аналитических весах около 5 г фосфолипидного концентрата и высушивают до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре не выше 100–105 °С, периодически помешивая палочкой. Первое взвешивание производят через 2 ч, последующие – через 1 ч.

Массовую долю влаги X_1 (в %) рассчитывают по формуле

$$X_1 = (m_1 - m_2)100/m,$$

где m_1 – масса бюксы с фосфолипидным концентратом до сушки, г; m_2 – масса бюксы с фосфолипидным концентратом после сушки, г; m – масса пробы фосфолипидного концентрата, г.

Определение массовой доли масла

Принцип метода. Метод основан на экстракции масла из навески фосфолипидного концентрата.

Реактив: ацетон.

Посуда и приборы: химический стаканчик на 100 см^3 со стеклянной палочкой; беззольный фильтр; колбы вместимостью 250 см^3; часовое стекло.

Техника выполнения. В стеклянный стаканчик с палочкой отвешивают на аналитических весах около 2 г фосфолипидного концентрата, добавляют 50 см^3 ацетона, тщательно перемешивают палочкой и фильтруют количественно в чистую сухую колбу через высушенный до постоянной массы беззольный фильтр. Осадок в стакане промывают до полного обезжиривания небольшими порциями ацетона (по 50–70 см^3), перенося их количественно на фильтр. Полноту обезжиривания контролируют, помещая каплю фильтрата на часовое стекло (на стекле после испарения ацетона не должно оставаться жирного пятна). По окончании промывки ацетон отгоняют, остаток в колбе, состоящий из масла и небольшого количества фосфолипидов, повторно растворяют в 200 см^3 ацетона с добавлением двух капель воды и встряхивают. При этом фосфолипиды выпадают из раствора в виде осадка. Ацетоновый раствор отфильтровывают через беззольный фильтр в высушенную и взвешенную колбу. Фильтр используют тот же, что и для первого фильтрования.

Частично отгоняют ацетон, после чего промывают беззольный фильтр с осадком до полного обезжиривания, собирая ацетоновый фильтрат в ту же самую колбу. Отгоняют ацетон и высушивают колбу с маслом в сушильном шкафу при температуре 100–105 °С до постоянной массы. Первое взвешивание производят через 2 ч, последующие – через 1 ч.

Массовую долю масла X_2 (в %) рассчитывают по формуле

$$X_2 = m_1 \cdot 100/m,$$

где m_1 – масса извлеченного масла, г; m – масса фосфолипидного концентрата, г.

Расхождение между параллельными определениями не должно превышать 0,5 %.

Определение массовой доли веществ, нерастворимых в диэтиловом эфире

Принцип метода. Метод основан на экстракции осадка, оставшегося после определения массовой доли масла диэтиловым эфиром, и высушивании веществ, не растворимых в этом растворителе.

Реактив: диэтиловый эфир.

Посуда и приборы: химические стаканы на 100–150 см^3; воронки стеклянные; стеклянная или металлическая бюкса; палочка стеклянная; колба вместимостью 250 см^3; фильтры бумажные.

Техника выполнения. К осадку, оставшемуся в стакане после определения содержания масла, добавляют 50 см^3 диэтилового эфира, перемешивают палочкой и количественно переносят на фильтр, через который фильтровали ацетоновый раствор. Осадок на фильтре промывают вначале сухим, а затем влажным (содержащим 1 % влаги) диэтиловым эфиром. Промывку ведут до полного растворения фосфолипидов, пока фильтрат не станет бесцветным. Фильтр с осадком помещают в бюксу и высушивают в сушильном шкафу при 100–105 °С до постоянной массы. Первое взвешивание производят через 1 ч, последующие – через 30 мин.

Массовую долю веществ X_3 (в %), нерастворимых в диэтиловом эфире, рассчитывают по формуле

$$X_3 = m_1 \cdot 100/m,$$

где m_1 – масса осадка на фильтре, г; m – масса фосфолипидного концентрата, взятого для определения, г.

Расхождение между параллельными определениями не должно превышать 0,2 %.

Определение массовой доли фосфолипидов

Массовую долю фосфолипидов X (в %) вычисляют по разности между 100 и суммарным содержанием влаги, масла и веществ, нерастворимых в диэтиловом эфире,

$$X = 100 - (X_1 + X_2 + X_3),$$

где X_1 – массовая доля влаги и летучих веществ, %; X_2 – массовая доля масла, %; X_3 – массовая доля веществ, нерастворимых в диэтиловом эфире, %.

Определение кислотного числа масла в фосфолипидном концентрате

Принцип метода. Метод основан на экстракции масла, содержащегося в фосфолипидном концентрате, ацетоном и титровании его после высушивания раствором гидроксида щелочного металла.

Реактивы: ацетон, спиртово-эфирная смесь (1 : 2); 1 %-ный спиртовой раствор фенолфталеина; 0,1 м. раствор гидроксида калия или натрия.

Посуда и приборы: баня водяная; стаканы химические на 100–150 см³; колбы конические вместимостью 250 см³; микробюретки вместимостью 5 см³; воронки стеклянные; пипетки вместимостью 50 см³; палочки стеклянные; фильтры бумажные; резиновая груша.

Техника выполнения. В стакан отвешивают на технических весах около 6 г фосфолипидного концентрата. Добавляют 50 см³ ацетона, тщательно разминают палочкой и дают раствору отстояться в течение 15–20 мин. Фильтрат декантируют через фильтр в колбу. Обработку ацетоном повторяют еще 3 раза такими же порциями. Отбирают из колбы пипеткой с помощью груши по 50 см³ фильтрата в две конические колбы, одна из которых высушена до постоянной массы.

Из колб отгоняют ацетон. Масло в предварительно высушенной колбе помещают в сушильный шкаф и высушивают при 100–105 °С до постоянной массы.

В другую колбу добавляют 50 см³ нейтрализованной спиртово-эфирной смеси и титруют 0,1 м. раствором гидроксида щелочного металла в присутствии фенолфталеина до розового окрашивания, не исчезающего в течение 30 с.

Кислотное число масла в фосфолипидном концентрате к. ч. (в мг КОН/г) вычисляют по формуле

$$к.ч. = VK \cdot 5{,}611/m,$$

где V – количество 0,1 м. раствора гидроксида щелочного металла, израсходованное при титровании, см³; K – поправка к титру 0,1 м. раствора гидроксида щелочного металла; 5,611 – титр точно 0,1 м. раствора гидроксида, мг/см³; m – масса масла в первой колбе после высушивания до постоянной массы, г.

Расхождение между параллельными определениями не должно превышать 0,5 мг КОН/г.

Определение цветного числа

Принцип метода. Метод основан на определении оптической плотности бензинового раствора фосфолипидного концентрата.

Реактивы: бензин, прокаленный сульфат натрия.

Посуда и приборы: колба вместимостью 100 см³; мерная колба вместимостью 100 см³; фильтр бумажный; химическая воронка; фотоэлектроколориметр.

Техника выполнения. Отвешивают на технических весах в колбу 1 г фосфолипидного концентрата и растворяют в 50 см³ бензина. При получении мутного раствора, обусловленного повышенным содержанием влаги, его обезвоживают, добавляя к нему прокаленный сульфат натрия до полного исчезновения мути. Затем раствор фильтруют через двойной фильтр в мерную колбу. Фильтр с сульфатом натрия промывают бензином, сливая промывную жидкость в ту же колбу, и доводят объем раствора до 100 см³.

Готовый 1 %-ный раствор фосфолипидного концентрата наливают в кювету и устанавливают в электроколориметр в правый пучок света, в левый пучок света помещают кювету с дистиллированной водой. Определяют оптическую плотность 1 %-ного раствора, используя синий светофильтр.

Цветное число 1 %-ного раствора фосфолипидного концентрата в миллиграммах йода определяют по градуировочной кривой в зависимости от полученных значений оптической плотности.

Расхождение между параллельными отделениями не должно превышать 0,2.

Построение градуировочной кривой. Определяют оптическую плотность стандартных растворов йода с цветным числом от 2 до 25 мг йода на электрофотоколориметре, используя синий светофильтр (λ = = 450 – 480 нм) и кювету с расстоянием между рабочими гранями 20 мм. В правый пучок света помещают кювету со стандартным раствором йода, а в левый – кювету с дистиллированной водой.

Оптическую плотность измеряют, начиная с раствора с цветным числом 2 мг йода.

Измерив оптические плотности всех растворов, строят на миллиметровой бумаге градуировочную кривую, откладывая по горизонтальной оси цветные числа в миллиграммах йода, а по вертикали – соответствующие им оптические плотности.

3.2.7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА ГИДРАТИРОВАННОГО МАСЛА

Выход гидратированного масла $M_г$ в % к массе исходного масла M_c рассчитывают по формуле

$$M_г = 100 - O_г,$$

где $O_г$ – отходы при гидратации (см. табл. 12).

3.3. НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ, ПРОМЫВКА, ВЫСУШИВАНИЕ

Жиры и масла всегда содержат свободные жирные кислоты, количество которых в основном зависит от качества исходного сырья и условий хранения масла. Недозрелые семена, высокодефектные являются причиной выработки высококислотных масел. Неблагоприятные условия хранения масел или жиров, особенно в присутствии влаги, также ведут к повышению содержания свободных жирных кислот. Для масел, используемых в пищевых целях или для промышленной переработки, кислотное число должно быть в пределах 0,3–0,5 мг КОН/г, что достигается:

нейтрализацией свободных жирных кислот гидроксидом щелочного металла – щелочная рафинация;

удалением свободных жирных кислот путем дистилляции при высокой температуре под вакуумом – дистилляционная рафинация.

Широко распространен способ щелочной рафинации. В основе его лежит равновесная реакция

$$RCOOH + NaOH \rightleftarrows RCOONa + H_2O.$$

Для нейтрализации используют водные растворы NaOH, в результате образуются водные растворы мыл (соапстоки), которые не растворяются в масле. NaOH берут с некоторым избытком по сравнению со стехиометрически необходимым количеством для повышения эффективности нейтрализации и снижения вероятности образования кислых мыл, плохо растворимых в воде. При взаимодействии жиров с гидроксидом натрия возможно омыление нейтрального жира.

Степень омыления зависит от концентрации раствора гидроксида натрия, температурного режима щелочной рафинации, длительности контакта масла с раствором NaOH и т. д.

Эффективность нейтрализации оценивается по качественным показателям жира, величине отходов и потерь жира и его выходу.

После нейтрализации и разделения фаз жиры и масла всегда содержат некоторое количество мыла, которое в зависимости от способов рафинации колеблется в пределах (в %):

В мыльно-щелочной среде	0,01—0,03
С водно-солевой подкладкой	0,10—0,20
Сепарационный	0,05—0,10
Периодический	0,15—0,30

Даже присутствие незначительных количеств мыла вызывает мыльный привкус в нейтрализованном жире и отрицательно влияет при его последующей переработке.

Остатки мыла из жира удаляют промывкой горячей водой или обработкой масел раствором лимонной (фосфорной) кислоты. Количество воды при однократной промывке обычно составляет до 10 % от массы жира, а при двукратной около 15 % на обе промывки. Конец промывки определяют качественной пробой по фенолфталеину.

Основными недостатками водной промывки являются повышенные отходы нейтрального жира и большие объемы промывных вод.

При взаимодействии мыла с лимонной кислотой образуются цитрат натрия, нерастворимый в сухом масле, и жирные кислоты, которые, оставаясь в масле, несколько повышают его кислотное число. Обработку масла лимонной кислотой проводят при содержании в нем мыла не более 0,02 %.

Количество кислоты берут с избытком (10–15 %).

Для обработки готовят водный раствор кислоты концентрацией 3–5 %.

Завершающим этапом при получении нейтрализованных масел является удаление влаги (высушивание). Влага в масле способствует увеличению кислотного числа, снижает эффективность отбелки. Поэтому после промывки влажное масло подвергают высушиванию.

Перед нейтрализацией определяют кислотное число исходного масла и рассчитывают потребное количество раствора NaOH для нейтрализации пробы масла. Избыток NaOH в процентах от теоретического количества, а также концентрацию раствора гидроксида натрия выбирают в зависимости от вида жира и его кислотного числа.

Расчетное количество гидроксида натрия, необходимое для нейтрализации, находят по формуле

$$Щ = \text{к. ч.} \cdot 0{,}714Q,$$

где $Щ$ — потребное количество гидроксида натрия, мг, г, кг; к. ч. — кислотное число масла, мг, г, кг КОН; 0,714 — коэффициент пересчета КОН на NaOH, равный отношению молекулярных масс NaOH к КОН; Q — количество масла, г, кг, т.

Количество гидроксида натрия с избытком $Щ_1$ определяют как сумму потребного количества его и избытка, взятого в процентах к расчетному, и вычисляют по формуле

$$Щ_1 = ЩA/100,$$

где A — принятый избыток гидроксида натрия, %.

Количество раствора гидроксида натрия $Щ_2$ (в см³) с учетом принятой концентрации раствора рассчитывают по формуле

$$Щ_2 = Щ_1 \cdot 1000/C,$$

где C — принятая концентрация гидроксида натрия, г/л.

Раствор гидроксида натрия рабочей концентрации из более концентрированного приготовляют по найденному количеству его концентрированного раствора и количеству воды для разбавления.

Количество концентрированного раствора гидроксида натрия $Щ_3$ (в см³)

$$Щ_3 = Щ_1 \cdot 1000/C_1,$$

где C_1 — концентрация исходного раствора гидроксида натрия, г/л.

Масса концентрированного раствора гидроксида натрия m (в г)

$$m = Щ_3\rho,$$

где ρ — плотность концентрированного раствора гидроксида натрия, г/см³.

Масса раствора гидроксида натрия рабочей концентрации m_1 (в г)

$$m_1 = Щ_2\rho_1,$$

где ρ_1 — плотность раствора NaOH рабочей концентрации, г/см³.

Количество воды m_2 для разбавления концентрированного раствора гидроксида натрия

$$m_2 = m_1 - m.$$

Для приготовления раствора NaOH рабочей концентрации отмеряют расчетные объемы воды и концентрированного раствора гидроксида натрия и сливают вместе.

3.3.1. МЕТОДИКИ АНАЛИЗОВ ПРОЦЕССОВ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ, ПРОМЫВКИ, ВЫСУШИВАНИЯ

В рафинированных маслах согласно стандарту определяют кислотное число, массовую долю влаги и летучих веществ, массовую долю мыла, цветность. Методики определения кислотного числа и массовой доли влаги и летучих в масле см. в разделе "Гидратация", определение цветности масел и жиров изложено в разделе "Адсорбционная рафинация".

Качественное определение наличия мыла

Этот показатель применяется для оперативного контроля процесса промывки масла.

Принцип метода. Метод основан на том, что мыло в водном растворе гидролизуется:

$$RCOONa + H_2O \rightleftarrows RCOOH + NaOH.$$

Образующийся свободный гидроксид натрия меняет реакцию среды.

Реактив: 1 %-ный спиртовой раствор фенолфталеина.

Химическая посуда: химическая пробирка.

Техника выполнения. В пробирку помещают 5 см³ дистиллированной воды, 2–3 капли фенолфталеина и нагревают до кипения, затем туда же добавляют 1–2 мл жира и кипятят в течение 5 мин при постоянном взбалтывании (осторожно, возможен выброс жидкости). При наличии мыла водный слой окрашивается в розовый цвет. Чувствительность метода 0,005 % мыла.

Количественное определение массовой доли мыла

Принцип метода. Метод основан на разложении мыла при титровании серной кислотой в присутствии индикатора метилового красного:

$$2RCOONa + H_2SO_4 \rightarrow 2RCOOH + Na_2SO_4.$$

Избыток серной кислоты переходит в водный слой. Как только он приобретает слегка розовый оттенок, титрование заканчивают.

Реактивы: 95 %-ный этиловый спирт; бензин; метиловый красный; 0,05 м. раствор серной кислоты.

Химическая посуда: коническая колба вместимостью 250 см³.

Техника выполнения. В сухую предварительно взвешенную колбу на аналитических весах отвешивают около 10 г испытуемого масла, приливают 5 см³ 95 %-ного этилового спирта, 30 см³ бензина и перемешивают до полного растворения масла. К полученной смеси добавляют 50 см³ дистиллированной воды, нагретой до 80–90 °С, взбалтывают до

образования эмульсии, прибавляют 5 капель метилового красного и титруют из микробюретки 0,05 м. раствором серной кислоты (содержимое колбы во время титрования должно быть горячим.)

Прибавление кислоты при титровании производят по 1 капле при интенсивном перемешивании жидкости, затем смеси дают расслоиться и наблюдают окраску нижнего водного слоя.

Параллельно проводят холостой опыт с точно таким же количеством спирта, бензина и воды, но без масла.

Массовую долю мыла X (в %) вычисляют по формуле

$$X = (V_1 - V_2) \cdot 0{,}0304 \cdot 100K/m,$$

где V_1 – количество 0,05 м. раствора серной кислоты, израсходованное в основном опыте, см³; V_2 – количество 0,05 м. раствора серной кислоты, израсходованное в холостом опыте, см³; 0,0304 – количество мыла (в пересчете на олеат натрия), соответствующее 1 см³ 0,05 м. раствора кислоты, г; K – поправка к титру 0,05 м. раствора кислоты; m – проба испытуемого масла, г.

3.3.2. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА ГИДРОКСИДА НАТРИЯ НА ПРОЦЕСС НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Цель работы: исследование влияния **концентрации раствора** NaOH на процесс нейтрализации с разделением фаз **отстаиванием или центрифугированием.**

Основным фактором, влияющим на процесс нейтрализации масла, является концентрация рабочего раствора гидрокида натрия. С ростом концентрации раствора NaOH увеличивается степень омыления нейтрального жира, повышается общее содержание жира в соапстоке, снижается выход нейтрального жира. В то же время с ростом концентрации гидроксида натрия увеличивается адсорбционная способность образующегося соапстока, следовательно, улучшается очистка масла. Наиболее важными показателями процесса нейтрализации являются кислотное числа рафинированного масла и содержание мыла в масле после нейтрализации. Такие показатели являются функцией отклика в данной работе. Концентрация рабочего раствора NaOH-фактор.

При организации данной лабораторной работы будет использован двухфакторный план на трех уровнях второго порядка, приведенный в табл. 1.

В связи с тем что концентрация рабочего раствора гидроксида натрия может колебаться в широких пределах в зависимости от вида нейтрализуемого масла, исследуемый интервал концентрации определяется преподавателем. В качестве примера для подсолнечного гидратированного масла концентрация рабочего раствора NaOH в работе изменяется от 50 до 150 г/л. Избыток NaOH от стехиометрически необходимого для нейтрализации жирных кислот и температура процесса определяется преподавателем и выдерживается постоянным

для серии опытов. Переход от безразмерных (кодированных) значений факторов к реальным осуществляют по формулам, приведенным на с. 13, с учетом того, что шаг эксперимента составляет 50 г/л, а центр плана равен 100 г/л гидроксида натрия.

Данную работу выполняет ячейка, состоящая из трех-четырех человек, каждый из которых проводит одну пробную нейтрализацию сообразно с планом эксперимента, представленным в табл. 7.

7. Насыщенный композиционный производственный план второго порядка*

№ опыта	Кодированное значение фактора x	Реальное значение фактора z, г/л	Функции отклика	
			кислотное число масла после нейтрализации y_1, мг КОН/г	массовая доля мыла в нейтрализованном масле y_2, %
1	1	50		
2	1	150		
3	0	100		

* В зависимости от решения преподавателя данный план может быть заменен на план, содержащий четыре опыта (см. табл. 1), что позволит провести оценку полученной модели на адекватность.

Реактив: гидроксид натрия.

Химическая посуда и приборы: установка для пробной нейтрализации (рис. 5); центрифужная пробирка на 500 см³; механическая мешалка; баня водяная; термометр; бюретка; лабораторная центрифуга; химический стакан на 100 см³.

Техника выполнения. Исследование влияния концентрации раствора гидроксида натрия на процесс нейтрализации с разделением фаз отстаиванием проводят на установке для пробной нейтрализации, изображенной на рис. 5.

В химический стакан *2* отвешивают на технических весах 400 г гидратированного масла. Помещают на электронагреватель *1* и нагревают при перемешивании мешалкой *3* до заданной температуры в зависимости от вида масла, не допуская перегрева (следует выключить электронагреватель за 5–10 °С до заданной температуры). При достижении заданной температуры, не прекращая перемешивания, вводят из капельной воронки *5* рассчитанное количество раствора гидроксида натрия. Затем повышают температуру масла на 15–20 °С, уменьшают частоту вращения мешалки и продолжают перемешивать в течение 2–5 мин до образования хорошо отделяющихся от масла и оседающих хлопьев соапстока, после чего мешалку останавливают и маслу дают отстояться в течение 2 ч.

Нейтрализованное масло декантируют и определяют в нем кислот-

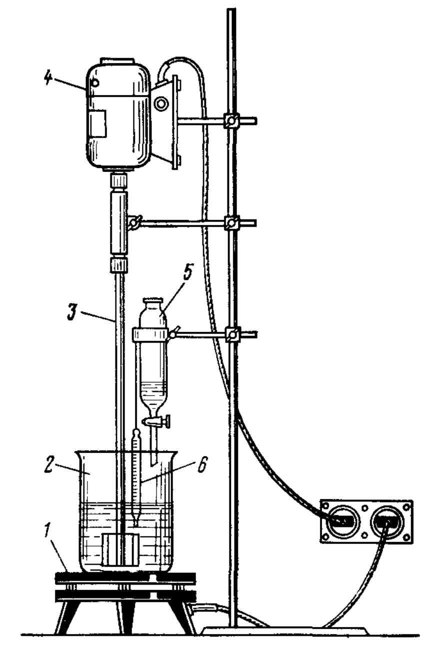


Рис. 5. Лабораторная установка для пробной нейтрализации:

1 – электронагреватель; *2* – химический стакан; *3* – мешалка; *4* – электродвигатель; *5* – капельная воронка; *6* – термометр

ное число y_1 и массовую долю мыла y_2. Соапсток переносят в химический стакан и анализируют.

При исследовании процесса нейтрализации с разделением фаз центрифугированием в центрифужную пробирку отвешивают на технических весах пробу гидратированного масла до 400 г, погружают мешалку так, чтобы она на 1 см не доходила до дна, и помещают в водяную баню. Нагревают при непрерывном перемешивании до заданной температуры (не допуская перегрева). В нагретое масло из бюретки медленно по каплям вводят приготовленный раствор NaOH рабочей концентрации, подогретый до этой же температуры. После этого перемешивание прекращают и смесь центрифугируют при n = 40 с$^{-1}$ в течение 5 мин. Нейтрализованное масло декантируют и определяют в нем кислотное число и массовую долю мыла. Соапсток переносят в химический стакан и анализируют. Данные y_1 и y_2 вносят в табл. 7.

Обработку полученных результатов пробных нейтрализаций проводят аналогично расчетам статистической модели процесса гидратации с использованием программы "Минимум", приведенной в приложении. В этом случае получаем регрессионную модель, связывающую кислотное число рафинированного масла y_1 с концентрацией раствора NaOH x, а также массовую долю мыла в масле y_2 с этим же фактором.

После определения оптимальных значений концентраций гидроксида натрия для кислотного числа рафинированного масла и содержания в нем мыла (по программе "Сетка") определяют концентрацию раствора гидроксида натрия, обеспечивающую допустимые значения этих показателей. Это определение основано на расчете функции желательности, позволяющей объединить две функции отклика y_i в одну общую функцию y.

Основная трудность при создании статистической модели нейтрализации масла состоит в разработке критерия, характеризующего качество получаемого масла по кислотному числу и массовой доле

мыла в рафинированном масле, т. е. критерия, учитывающего две (или более) функции отклика.

В связи с тем что процесс описывается несколькими уравнениями регрессии, приходится решать компромиссную задачу – определять оптимальные значения функций отклика. Один из наиболее простых и легко формализуемых подходов к этой проблеме состоит в вычислении функции желательности, объединяющей две или несколько функций отклика.

Учитывая, что в реальных переменных значения функций отклика часто несопоставимы (например, кислотное число масла вычисляют в мг КОН/г, а массовую долю мыла в масле в %), их условно приводят к одному безразмерному масштабу. Минимальное значение в этом масштабе соответствует наихудшему варианту, а максимальное – наилучшему.

Нормированные значения функций отклика перемножаются, и полученная величина представляет собой функцию желательности.

Учитывая громоздкость вычислений при расчете функции желательности, в приложении приведена программа "Свертка", позволяющая в диалоговом режиме рассчитать функцию желательности по двум (или более) экспериментальным функциям отклика.

Расчет функции желательности по двум значениям функций отклика (кислотное число масла и массовая доля в нем мыла) проводят в диалоговом режиме. В ЭВМ вводят минимальное и максимальное значения объединяемых функций отклика и затем попарно их экспериментальные значения. В результате расчета на дисплей выдается соответствующее значение функции желательности, которое заносят в табл. 8.

8. Зависимость функции желательности y от функций отклика y_1 и y_2

Номер опыта	Функции отклика		Функция желательности y
	y_1	y_2	
1			
2			
3			

Затем по программам "Минимум" или "Сетка" (см. приложение) определяют оптимальное значение фактора, минимизирующее функцию желательности, объединяющую массовую долю мыла и жирных кислот в нейтрализованном масле. В результате получается модель, связывающая функцию желательности y и фактора x.

Оптимальное значение фактора x, выданное на ЭВМ, пересчитывают на реальное (см. с. 13).

3.3.3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИЗБЫТКА ГИДРОКСИДА НАТРИЯ И КОНЦЕНТРАЦИИ ЕГО РАБОЧЕГО РАСТВОРА НА ПРОЦЕСС НЕЙТРАЛИЗАЦИИ МАСЛА

Цель работы: исследование влияния избытка NaOH и концентрации его рабочего раствора на процесс нейтрализации с разделением фаз отстаиванием или центрифугированием.

При организации данной работы используют двухфакторные композиционные или насыщенные планы на трех уровнях второго порядка, приведенные в табл. 1. Реальные значения факторов: z_1 – избыток щелочи и z_2 – концентрация рабочего раствора NaOH можно варьировать в широких пределах в зависимости от вида масла и условий протекания процесса. Качество проведения процесса нейтрализации определяют по кислотному числу нейтрализованного масла (функция отклика y_1) и массовой доле мыла в нем (функция отклика y_2). В качестве примера приведены кодированные интервалы варьирования факторов x_1 и x_2 для подсолнечного масла (табл. 9).

В этом случае за центр плана эксперимента приняты значения избытка NaOH 10 % от стехиометрически необходимого для нейтрализации жирных кислот и концентрация рабочего раствора 100 г/л гидроксида натрия. Шаг эксперимента принят по избытку щелочи 8 %, а по концентрации 50 г/л.

Работу выполняет ячейка, состоящая из шести-семи человек, каждый из которых проводит одну пробную нейтрализацию согласно плану эксперимента (см. табл. 9).

9. Насыщенный композиционный план второго порядка на трех уровнях

Номер опыта	Кодированные значения факторов		Реальные значения факторов		Функции отклика	
	x_1	x_2	Избыток от стехиометрически необходимого z_1, %	Концентрация NaOH z_2, г/л	Кислотное число нейтрализованного масла y_1, мг КОН/г	Массовая доля мыла в нейтрализованном масле y_2, %
1	–1	–1	2	50		
2	–1	1	2	150		
3	1	–1	18	50		
4	1	1	18	150		
5	0	1	10	150		
6	1	0	18	100		

Реактивы, химическая посуда и приборы, техника выполнения те же, что и в работе № 6.

Полученные результаты y_1 и y_2 заносят в табл. 9.

Результаты пробных нейтрализаций обрабатывают по программам, приведенным в приложении.

В результате получают модель вида

$$y_i = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2. \qquad (3.4)$$

После оценки значимости коэффициентов модели (3.4) проводят оптимизацию так, как описано на с. 45–46, в результате которой определяют значения факторов, обеспечивающие минимальную массовую долю мыла в нейтрализованном масле и массовую долю жирных кислот не более 0,4 мг КОН/г.

Обобщая полученные данные, определяют оптимальные значения факторов x_1 и x_2, минимизирующие функцию желательности, объединяющую массовую долю мыла и жирных кислот в нейтрализованном масле. Функцию желательности рассчитывают с использованием программы "Свертка" (см. приложение) аналогично работе № 6 и заносят в табл. 10.

10. Зависимость функции желательности y от функций отклика y_1 и y_2

Номер опыта	Функции отклика		Функция желательности y
	y_1	y_2	
1			
2			
3			
4			
5			
6			

Обработку полученных результатов проводят по программам "Минимум" или "Сетка" (см. приложение). В результате получают модель, связывающую функцию желательности y и факторы x_1 и x_2.

Оптимальные значения факторов x_1 и x_2, выданные в результате расчета на ЭВМ, пересчитывают на реальные (с. 13).

Используя экспериментальные данные, полученные в работах № 6 и 7, можно рассчитать оптимальные режимы, позволяющие получать масла, удовлетворяющие нескольким качественным показателям согласно стандарту. Этот расчет основан на использовании функции желательности, объединяющей несколько показателей рафинированного масла в один критерий. В данном случае выбрано два качественных показателя – кислотное число масла после нейтрализации и массовая доля мыла в нем.

Учитывая требования, предъявляемые к рафинированному маслу, кислотное число последнего должно находиться в пределах от 0 до 0,4 мг КОН/г, а массовая доля в нем мыла от 0 до 0,05 %.

Используя эти интервалы и вводя их в диалоговом режиме в программу "Свертка", получают возможность связать экспериментальные значения двух функций отклика (кислотное число и содержание мыла) в один критерий (функция желательности), принимающий числовые значения от 0 до 1.

Используя затем программу "Сетка" и вводя вместо конкретной функции отклика функцию желательности, можно определить такие значения факторов, которые дают возможность удовлетворить обоим требованиям, т. е. кислотное число масла не более 0,4 мг КОН/г и массовая доля мыла в нем не более 0,05 %.

3.3.4. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8. КИНЕТИКА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ЖИРА В МЫЛЬНО-ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Нейтрализация жира в мыльно-щелочной среде представляет собой рафинацию масла в капельном режиме. Этот процесс является нестационарным, и его протекание в значительной степени зависит от времени контакта фаз – раствора гидроксида натрия и масла. В этом случае процесс описывается уравнением диффузии жирных кислот из масляной фазы в водную. При значительном времени контакта фаз диффузия становится регулярной. Такого рода процессы описываются исходя из понятия коэффициента массопередачи $K_м$ (в м/с), который для регулярного режима имеет вид

$$K_м = \frac{1}{K_р S_{уд} \tau} \ln \frac{C_0}{C_\tau}, \qquad (3.5)$$

где $K_р$ – коэффициент распределения жирных кислот в системе вода – масло; $S_{уд}$ – удельная поверхность раздела, м$^{-1}$; τ – время контакта фаз, с; C_0, C_τ – концентрация жирных кислот соответстненно начальная и к моменту времени τ, мг КОН/г.

Коэффициент массопередачи характеризует среднюю скорость массопередачи компонентов к реакционной зоне, где происходит нейтрализация жирных кислот гидроксидом натрия. Очевидно, что чем больше коэффициент массопередачи, тем быстрее протекает нейтрализация масла. Учитывая важность этого явления, целью данной работы является исследование влияния содержания свободного гидроксида натрия в мыльно-щелочном растворе на коэффициент массопередачи $K_м$.

При прочих равных условиях коэффициент массопередачи пропорционален величине $\ln \frac{C_0}{C_\tau}$. Влияние гидроксида натрия определяют графически, строя зависимость $K_м$ от концентрации раствора NaOH в осях $\ln \frac{C_0}{C_\tau} - C_{NaOH}$.

Реактив: гидроксид натрия.

Химическая посуда и приборы: установка для нейтрализации масла в мыльно-щелочной среде (рис. 6).

Техника выполнения. Раствор NaOH заданной концентрации (в пределах от 1,5 до 10 г/л) помещают в воронку *2*, открывают кран *8* и заполняют колонку *5* этим раствором до середины расширенной части *6*, закрывают кран *8*. Включают ультратермостат и подают горячую воду в рубашку колонки, доводят температуру до заданной.

Гидратированное масло, предварительно подогретое до заданной температуры, помещают в питатель *3*. Открывают кран *4* и начинают подавать масло в барботер *7*, регулируют подачу масла так, чтобы при выходе его из барботера *7* длина струйки была не больше 1,5–2,0 см.

При правильной регулировке образуются капельки масла примерно одинакового размера, которые проходят через раствор гидроксида натрия. При этом свободные жирные кислоты нейтрализуются, образовавшееся мыло растворяется в щелочном растворе, а капли масла поднимаются в расширенную часть *6*, где накапливаются и коалесцируют, образуя сплошной слой. Нейтрализованное масло сливается в приемник *1*.

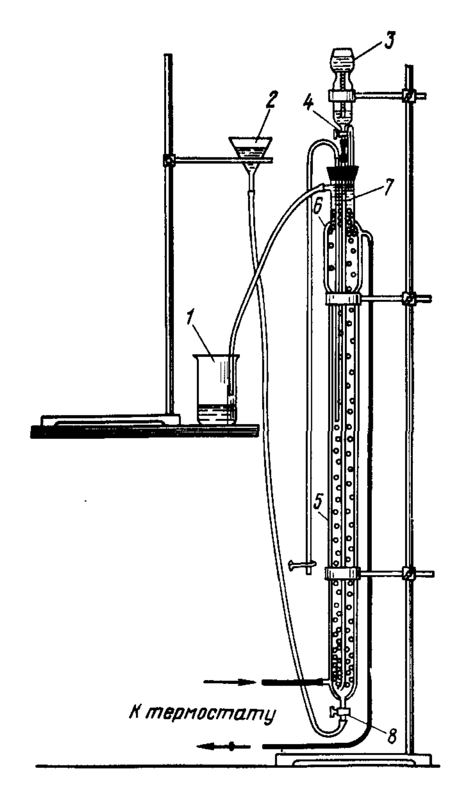


Рис. 7. Влияние концентрации раствора гидроксида натрия на процесс нейтрализации в мыльно-щелочной среде

Рис. 6. Лабораторная установка для нейтрализации масла в мыльно-щелочной среде:

1 — приемник для нейтрализованного масла; *2* — воронка для раствора гидроксида натрия; *3* — питатель для масла; *4, 8* — краны; *5* — колонка; *6* — расширенная часть; *7* — барботер

По окончании процесса (масло из делительной воронки должно стечь полностью) нейтрализованное масло вытесняют в приемник *1*. Для этого при открытом кране *8* воронку *2*, заполненную раствором щелочи, поднимают и вытесняют масло, следя за тем, чтобы в него не попал мыльно-щелочной раствор.

В нейтрализованном масле определяют кислотное число.

Вычисляя логарифм отношения начального кислотного числа масла к конечному при разных концентрациях раствора гидроксида натрия, строят график в осях $\ln \frac{C_0}{C_\tau} - C_{NaOH}$, изображенный на рис. 7.

Из рис. 7 видно, что с ростом концентрации раствора NaOH скорость процесса возрастает. Это происходит в результате увеличения скорости массопереноса жирных кислот из масляной в водяную фазу, так как время контакта фаз (высота колонки) принимается во всех опытах постоянным. При увеличении концентрации раствора NaOH повышается скорость диффузии нейтрализующего агента (по закону Фика) и уменьшается путь, который надо пройти молекулам жирных кислот до встречи с гидроксид-ионами, т. е. с ростом концентрации гидроксида натрия в водной фазе реакционная зона нейтрализации приближается к поверхности масляной капли (прямая *AK*). Гидроксид натрия нерастворим в масле, и в тот момент, когда реакционная зона проходит по поверхности капли, скорость процесса перестает зависеть от концентрации NaOH (прямая *KB*), так как путь жирных кислот до зоны реакции, совпадающей с поверхностью капли, остается постоянным. Точка *K* на графике показывает оптимальную концентрацию гидроксида натрия в этом процессе. Дальнейшее повышение концентрации NaOH уже не будет интенсифицировать процесс, но вызовет неоправданный перерасход нейтрализующего агента.

3.3.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛИ КИНЕТИКИ

Учитывая, что концентрация жирных кислот в масле после нейтрализации в мыльно-щелочной среде мала, величина $\ln \frac{C_0}{C_\tau}$, определенная из экспериментальных данных, вычисляется со значительной ошибкой. Это приводит к разбросу экспериментальных точек относительно линий *AK* и *KB*. Поэтому для уточнения оптимальной концентрации щелочи $C_{NaOH}^{опт}$ в приложении приведена программа "Симплекс", позволяющая определить параметры модели кинетики и оптимальную концентрацию гидроксида натрия.

Определение параметров модели основано на минимизации суммы квадратов отклонений (метод наименьших квадратов) экспериментальных данных из графика (см. рис. 7), представленного двумя отрезками прямых: наклонной прямой *AK* (уравнение $y_1 = a_0 + a_1 C_{NaOH}$);

прямой, параллельной оси концентрации щелочи *KB* (уравнение $y_2 = 0$). Точка пересечения этих прямых *K* определяется уравнением

$$C_{NaOH}^{опт} = \frac{b_0 - a_0}{a_1} , \qquad (3.6)$$

где $C_{NaOH}^{опт}$ – оптимальное значение концентрации раствора гидроксида натрия; a_0, a_1, b_0 – коэффициенты отрезков прямых *AK* и *KB* (см. рис. 7).

Учитывая нелинейный характер данной функции, поиск коэффициентов a_0, a_1, b_0 определяют одним из оптимизационных методов. Программа поиска коэффициентов модели кинетики симплекс-методом Нелдера–Мида ("Симплекс") приведена в приложении. В результате расчетов определяют параметры a_0, a_1, b_0, по которым рассчитывают оптимальное значение концентрации свободного гидроксида натрия в мыльно-щелочном растворе по уравнению (3.6).

При использовании программы "Симплекс" пользователь в диалоговом режиме вводит начальное кислотное число масла, а затем попарно кислотное число масла после нейтрализации и концентрацию NaOH в мыльно-щелочном растворе.

После расчета на дисплее появляется оптимальное значение концентрации свободного гидроксида натрия в мыльно-щелочном растворе.

3.3.6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9. АНАЛИЗ СОАПСТОКА

Отходами при нейтрализации жиров и масел являются соапстоки (мыльно-щелочные растворы), состоящие из мыла, нейтрального жира, воды, непрореагировавшего гидроксида натрия, некоторых сопутствующих жирам веществ и т. п.

Для оценки способа нейтрализации вводят понятие коэффициента нейтрализации *K*, показывающего, во сколько раз количество жира $O_ж$ в соапстоке (в % к массе масла) превышает кислотность масла *X* (в %)

$$K = O_ж / X.$$

Отсюда можно определить величину отходов жира в соапстоке $O_ж$ (в %):

$$O_ж = KX,$$

где *X* – кислотность жира, %.

В зависимости от качества масла и способа его нейтрализации коэффициент *K* нормируется и используется при проведении балансовых расчетов.

Получаемые соапстоки в зависимости от применяемого способа рафинации, режимов и качества исходного жира различаются по составу жировой фазы, поэтому определяют содержание в них нейтрального жира *НЖ*. Качество соапстока оценивают по содержанию жира и соотношением *НЖ:ЖК*. Нормы отходов при нейтрализации жиров и масел приведены в табл. 12.

Цель работы: определить общую жирность соапстока (мыльно-щелочного раствора), массовую долю жирных кислот и нейтрального жира в нем. Рассчитать отходы при нейтрализации и сравнить их с нормативными показателями.

Определение общей жирности соапстока

Реактивы: метиловый оранжевый; 10 %-ная серная кислота; диэтиловый эфир; безводный сульфат натрия.

Химическая посуда и приборы: коническая колба вместимостью 250 см³; делительная воронка на 500 см³; баня водяная.

Техника выполнения. В колбу отвешивают на аналитических весах пробу предварительно перемешанного соапстока (мыльно-щелочного раствора) около 5–10 г, приливают 50–60 см³ горячей воды, метиловый оранжевый и добавляют 10 %-ную серную кислоту до кислой реакции. Содержимое колбы нагревают на кипящей водяной бане до получения прозрачного слоя выделившихся жирных кислот, нейтрального жира (соапсточные липиды) и кислой воды. После охлаждения в колбу добавляют 25 см³ диэтилового эфира и перемешивают до полного растворения всех жирных кислот и нейтрального жира. Содержимое колбы переносят в делительную воронку и отстаивают в течение 10–20 мин.

Водный слой спускают в ту же колбу, в которой производили разложение соапстока серной кислотой. Первую эфирную вытяжку из делительной воронки спускают в чистую колбу. К водному слою добавляют такое же количество диэтилового эфира, тщательно перемешивают и переносят в ту же делительную воронку. Операцию извлечения жира из водного слоя повторяют 3–4 раза. Соединенные эфирные вытяжки переносят из колбы в делительную воронку и промывают водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому.

Для удаления влаги эфирные вытяжки помещают в чистую колбу и добавляют небольшими порциями безводный сульфат натрия до получения прозрачных эфирных вытяжек. Сульфат натрия отделяют фильтрованием во взвешенную колбу. Осадок сульфата натрия в колбе и фильтр тщательно промывают эфиром, собирая его в ту же колбу, до полного извлечения жира.

Растворитель отгоняют на водяной бане, а остаток сушат до постоянной массы при температуре 75–80 °С. Общую жирность соапстока $Ж_с$ (в %) вычисляют по формуле

$$Ж_с = m_1 \cdot 100/m,$$

где m_1 – масса выделенных соапсточных липидов, г; *m* – масса соапстока, взятого для исследования, г.

Определение массовой доли жирных кислот

Реактивы: нейтрализованная смесь диэтилового эфира и спирта (2 : 1); 0,5 м. спиртовой раствор гидроксида калия; 1 %-ный спиртовой раствор фенолфталеина.

Техника выполнения. Полученную в предыдущей работе смесь жирных кислот и нейтрального жира растворяют в 50 см^3 нейтрализованной смеси диэтилового эфира со спиртом и титруют 0,5 м. раствором гидроксида калия в присутствии фенолфталеина до не исчезающего в течение 1 мин розового окрашивания.

Массовую долю жирных кислот *ЖК* (в %) определяют по формуле

$$ЖК = 0{,}141\, VK \cdot 100/m,$$

где 0,141 – титр 0,5 м. раствора гидроксида калия по олеиновой кислоте, г/см^3; V – количество 0,5 м. раствора КОН, см^3; K – поправка к титру 0,5 м. раствора КОН; m – масса исследуемого соапстока, г.

Вывод формулы. Кислотное число соапсточных липидов к. ч. (в мг КОН/г) будет

$$\text{к. ч.} = 28{,}06\, VK/m_1,$$

где 28,06 – титр 0,5 м. раствора гидроксида калия, г/см^3; V – количество 0,5 м. раствора КОН, см^3; K – поправка к титру 0,5 м. раствора КОН; m_1 – масса соапсточных липидов, г.

Массовая доля жирных кислот $О_л$ (в % на олеиновую кислоту)

$$О_л = \text{к. ч.} \cdot 0{,}503. \quad (3.7)$$

Подставив значение к. ч. в формулу (3.7), получим

$$О_л = 28{,}06\, VK \cdot 0{,}503/m_1,$$

где m_1 – масса соапсточных липидов, г.

Массовая доля свободных жирных кислот *ЖК* (в % к массе соапстока) равна

$$ЖК = Ж_с О_л/100. \quad (3.8)$$

Подставив значения $О_л$ и $Ж_с$ в формулу (3.8), получим

$$ЖК = (14{,}1\, VK/m_1)\,(m_1 \cdot 100/m)/100,$$

или

$$ЖК = 0{,}141\, VK \cdot 100/m.$$

Массовую долю нейтрального жира *НЖ* вычисляют вычитанием количества жирных кислот *ЖК* из жирности соапстока

$$НЖ = Ж_с - ЖК.$$

Соотношение *НЖ* : *ЖК* определяют следующим образом:

$$(НЖ/НЖ) : (ЖК/НЖ) = 1 : (ЖК/НЖ).$$

3.3.7. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10. ВОДНАЯ ПРОМЫВКА

Цель работы: Удаление мыла из нейтрализованного масла.

Химическая посуда и приборы: центрифужная пробирка на 500 см^3; механическая мешалка; бюретка; центрифуга; баня водяная.

Техника выполнения. В центрифужную пробирку помещают нейтрализованное масло, опускают в водяную баню, погружают мешалку так, чтобы она на 1 см не доходила до дна пробирки, и нагревают до 90–95 °С при постоянном перемешивании.

В нагретое масло из бюретки медленно по каплям вводят воду в количестве 8–10 % к массе масла, нагретую до той же температуры. По окончании введения воды продолжают перемешивание в течение 1–2 мин.

Смесь центрифугируют при частоте вращения ротора 40 с$^{-1}$ в течение 5 мин. Промытое масло декантируют и в нем определяют содержание мыла. При необходимости проводят повторную промывку в тех же условиях.

3.3.8. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11. ВЫСУШИВАНИЕ МАСЛА

Цель работы: Удаление влаги из нейтрализованного масла.

Химическая посуда и приборы: химический стакан на 200–250 см^3; механическая мешалка; электронагреватель; термометр; пробирка.

Техника выполнения. Промытое масло переносят во взвешенный стакан, устанавливают на электронагревателе и нагревают при непрерывном перемешивании мешалкой, поддерживая постоянно температуру не выше 105 °С. Высушивание считается законченным, когда исчезает пена на поверхности жира и взятая в пробирку проба масла после охлаждения проточной водой остается прозрачной.

Если в дальнейшем предусматривается отбелка масла, то высушивание его можно производить в аппарате для отбеливания под вакуумом.

3.4. АДСОРБЦИОННАЯ РАФИНАЦИЯ

В растительных маслах содержатся красящие вещества, различные по составу и свойствам. Основную их группу представляют каротиноиды и хлорофиллы, а в хлопковом масле госсипол и его производные.

Главной целью адсорбционной рафинации является удаление красящих веществ, содержащихся в масле. Этот процесс называется отбелкой. Отбелка имеет большое значение при подготовке растительных масел для гидрирования и производства маргариновой продукции. Попутно с красящими веществами при отбелке удаляются и другие вещества, например остатки мыла.

Для осветления жиров и масел используются активированные

отбельные глины, полученные путем кислотной и термической обработки природных бентонитовых глин (алюмосиликатов). Так как процесс адсорбции происходит на поверхности, то необходимо, чтобы применяемые сорбенты имели возможно более развитую и активную поверхность. Это достигается их измельчением в целях получения микропористой структуры. Однако чрезмерное измельчение затрудняет отделение отработанного адсорбента.

3.4.1. МЕТОДИКИ АНАЛИЗОВ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИОННОЙ РАФИНАЦИИ

Эффект отбелки масла зависит от активности отбельной земли, ее количества и маслоемкости. Об активности отбельной земли судят по цветности отбеленного масла, а качество отбельной земли обусловлено ее влажностью, степенью измельчения и маслоемкостью. Чем ниже маслоемкость, тем меньше потери и отходы при отбелке.

3.4.1.1. Определение маслоемкости отбельных глин

Маслоемкость характеризует способность сорбента поглощать и удерживать масло. Ее определяют в процентах к массе сорбента; она колеблется от 40 до 100 % и более.

Принцип метода: определение количества масла, удерживаемого испытуемой отбельной глиной.

Реактив: испытуемая глина.

Химическая посуда и приборы: воронка Бюхнера диаметром 50 мм; колба Бунзена; вакуум-насос.

Техника выполнения. В воронку Бюхнера вкладывают кружок фильтровальной бумаги так, чтобы полностью покрыть все отверстия. Фильтровальную бумагу обильно смачивают маслом, избыток его отсасывают вакуум-насосом до достижения постоянной массы воронки с фильтром m_2.

Подготовленную таким образом воронку взвешивают на технических весах, всю поверхность пропитанной маслом фильтровальной бумаги покрывают ровным слоем испытуемой отбельной глины, взятой в количестве 10 г, и обильно смачивают ее маслом. Избыток масла отсасывают под вакуумом до достижения постоянной массы воронки с содержимым. Взвешивание производят на технических весах с точностью до 0,01 г.

Маслоемкость сорбента X (в %) вычисляют по формуле

$$X = [m_1 - (m_2 + m)]\,100/m,$$

где m_1 – масса воронки с фильтром, сорбентом и поглощенным маслом, г; m_2 – масса воронки с фильтром, пропитанным маслом, г; m – масса исходного сорбента.

3.4.1.2. Определение цветности

Цветность нерафинированных и рафинированных растительных масел дает представление о количественном и качественном составе пигментного комплекса. Цветность светлых растительных масел характеризуется цветным числом. Цветное число выражается количеством миллиграммов свободного йода, содержащегося в 100 мл стандартного раствора йода, который имеет при одинаковой с маслом толщине слоя 1 см такую же интенсивность окраски, как само испытуемое масло.

Цветное число светлых масел можно определять по шкале стандартных растворов йода или с помощью колориметра.

Цветность хлопкового масла выражается количеством единиц красного цвета при установленном количестве единиц желтого цвета и определяется с помощью цветомера.

Определение цветного числа светлых масел по шкале стандартных растворов йода

Принцип метода. Метод основан на сравнении интенсивности окраски испытуемого масла с окраской стандартных растворов йода.

Для определения используют заранее приготовленную стандартную цветную шкалу, где в пробирках из бесцветного стекла с внутренним диаметром 10 мм находятся растворы йода в йодиде калия различной концентрации. Цветное число (в мг J_2) этих эталонов приведено в табл. 11.

11. Значения цветного числа, шт. J_2

№ пробирки	Цветное число	№ пробирки	Цветное число
1	100	8	30
2	90	9	25
3	80	10	20
4	70	11	15
5	60	12	10
6	50	13	5
7	40	14	1

Реактив: стандартная цветная шкала.

Химическая посуда: пробирки из бесцветного стекла диаметром 10 мм.

Техника выполнения. В пробирку наливают профильтрованное испытуемое масло и сравнивают интенсивность его окраски с окраской стандартных растворов. Определение проводят при температуре 20 °С в проходящем и отраженном дневном свете либо при свете матовой электрической лампочки.

Цветное число исследуемого масла выражается цветным числом эталона, имеющего при сравнении одинаковую окраску.

Определение цветного числа светлых масел колориметрическим методом

Принцип метода. Метод основан на сравнении интенсивности окраски масла в проходящем свете с известным стандартным раствором, в качестве которого используют водные растворы йода в йодиде калия. Определение проводят в колориметре любого типа. На рис. 8 представлен колориметр КОЛ-1М. Рассеянный дневной свет или свет от специального осветителя *10* направляется двумя потоками через два одинаковых стакана 7 с исследуемым и стандартным растворами, проходит через стеклянные столбики *6*, уровень погружения которых в стаканы определяет толщину слоя раствора, и при помощи призмы, расположенной в кожухе *5*, освещает две половины поля зрения. Правая половина поля зрения освещена потоком, проходящим через левый стакан, а левая – проходящим через правый стакан. Опуская или поднимая стеклянные столбики, уравнивают интенсивность окраски полей. Измерения обычно проводят при толщине слоев не менее 5 и не более 30 мм. Толщину слоев измеряют по шкале при помощи нониуса *2*. Точность отсчета ±0,1 мм.

Прибор: колориметр КОЛ-1М.

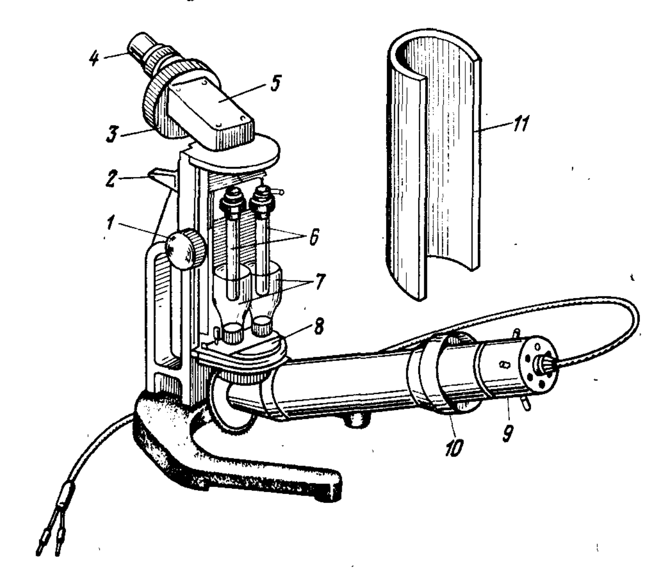


Рис. 8. Колориметр КОЛ-1М:

1 – маховичок; *2* – нониус со шкалой; *3* – барабан со светофильтром; *4* – окуляр; *5* – кожух призмы; *6* – стеклянные столбики; *7* – стаканы; *8* – столик; *9* – патрон лампы; *10* – осветитель; *11* – кожух для стеклянных столбиков

Техника выполнения. В правый стакан 7 (см. рис. 8) наливают стандартный раствор, а в левый – масло. В стакан с маслом погружают стеклянный столбик *6* и устанавливают на постоянном делении 10 мм. В стакан со стандартным раствором также погружают стеклянный столбик и с помощью маховичка *1* меняют толщину слоя до получения одинаковой окраски полей, наблюдаемых в окуляр *4*, и записывают толщину слоя стандартного раствора по правой шкале колориметра, повторяя измерения 3–4 раза.

Цветное число масла X (в мг йода, содержащегося в **100 мл** раствора) вычисляют по формуле

$$X = Cd/10,$$

где C – концентрация йода в эталоне, мг на 100 см³ раствора; d – толщина слоя йодного раствора эталона, мм; 10 – толщина слоя испытуемого масла, мм.

За окончательный результат принимают среднее арифметическое двух параллельных определений.

В тех случаях, когда окраска масла не совпадает по тону с окраской йодного раствора, измерения следует проводить с синими фильтрами, при которых тон окраски полей зрения будет одинаковым. В этих случаях все измерения проводят при одних и тех же условиях, указывают цвет и номер выбранного фильтра, а также тип прибора, на котором проводили определение цветного числа.

Расхождение между параллельными определениями не должно превышать ± 1 мг йода при цветном числе масел до 15 мг йода, ± 2,5 мг йода при цветном числе от 14 до 50 мг йода, ± 5 мг йода при цветном числе от 50 до 100 мг йода.

Определение цветного числа темных масел с помощью цветомера

Принцип метода. Метод основан на сравнении цветности масла с цветностью набора стеклянных фильтров при определенной толщине слоя масла; он используется для определения цветности нерафинированного и рафинированного хлопкового масла. Для этого применяют цветомеры ВНИИЖ-2 и ВНИИЖ-16. Принцип их работы аналогичен, поэтому здесь приводится определение цветности масла с использованием цветомера ВНИИЖ-16.

Цветомер ВНИИЖ-16 (рис. 9, *а*) применяется для измерения цвета хлопкового масла с цветностью от 2 до 70 ед. красного цвета.

Прибор имеет верхнее и нижнее окна. Верхнее предназначено для освещения световым потоком цветных фильтров, перед нижним окном помещают кювету с маслом. Оптическая схема прибора приведена на рис. 9, *б*. Луч света направляют в верхнее и нижнее окна *8* с помощью плоских зеркал и призмы *6* в окуляр *5*. Обе половины поля зрения *4* должны быть освещены равномерно. Это достигается правильной установкой прибора перед осветителем. В световой поток в верхнем окне прибора вводят: желтые светофильтры *1*, выделяющие потоки, равные 20, 35, 70 ед.; красные светофильтры *2*, выделяющие потоки,

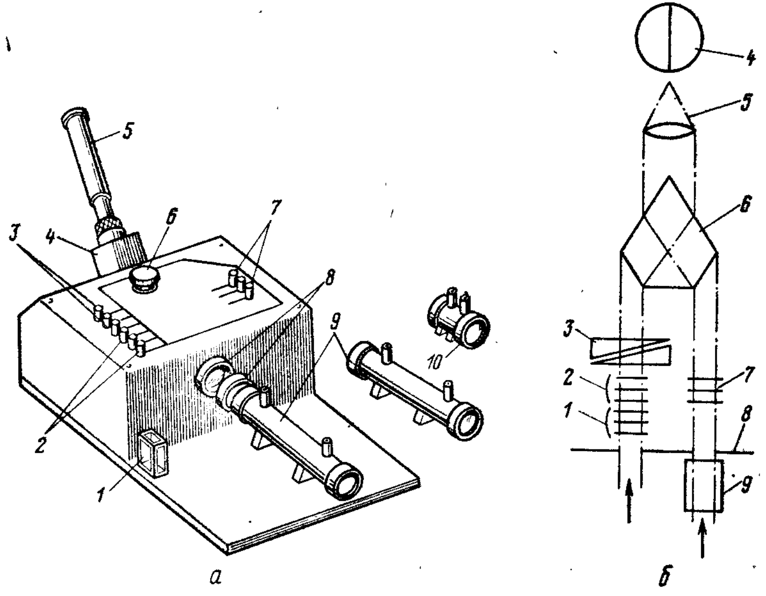


Рис. 9. Цветомер ВНИИЖ-16:

а — общий вид: *1* — кювета для масла толщиной 1 см; *2* — набор желтых светофильтров; *3* — набор красных светофильтров; *4* — кожух призмы; *5* — окуляр; *6* — ручка перемещения клина; *7* — набор нейтральных фильтров; *8* — верхнее и нижнее окна прибора; *9* — кювета для масла толщиной 13 см; *10* — кювета для масла толщиной 5 см; *б* — оптическая схема

равные 10, 20, 30 ед.; двойной клин *3*, позволяющий получить переменные световые потоки в интервале 1,5–14 ед. красного цвета. Перед нижним окном прибора ставят кювету с маслом *9*. Правая половина поля зрения окуляра освещена потоком, прошедшим через слой масла, левая – через систему цветных фильтров. В поток света, прошедший через кювету с маслом, могут быть введены нейтральные фильтры 7 для компенсации потерь на отражение в системе цветных фильтров. Их вводят тогда, когда левая половина поля зрения имеет серый оттенок.

Измерения производят при толщине слоя масла 133,35 мм в интервале значений красных фильтров 2–40 и при толщине слоя 25,4 мм в интервале от 40 красных и выше.

Прибор: цветомер ВНИИЖ-16.

Техника выполнения. Предварительно профильтрованный образец масла помещают в кювету и ставят перед нижним окном прибора, вводят в световой поток желтый фильтр и производят выравнивание окраски обеих половин поля зрения перемещением клина красного светофильтра. Если не достигается выравнивание окраски, то вводят последовательно красные фильтры, выделяющие потоки, равные 10, 20, 30 ед., или 2 фильтра, выделяющих потоки, равные 40, 50 ед., и к отсчету на шкале клина добавляют эти единицы.

Цветность выражают в единицах красного цвета (по шкале клина), указывая толщину кюветы и номер или сумму номеров желтого фильтра.

За цветность принимают среднее арифметическое трех–пяти измерений.

Расхождения между двумя параллельными измерениями в интервале 2–18 ед. не должно превышать одной единицы.

3.4.2. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 12. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИОННОЙ РАФИНАЦИИ

Цель работы: определение наиболее эффективного сорбента и его количества для получения высокой степени отбеливания масла. Технологический режим и количество отбельной земли согласовывают с преподавателем, ведущим лабораторные занятия.

Реактив: испытуемая глина.

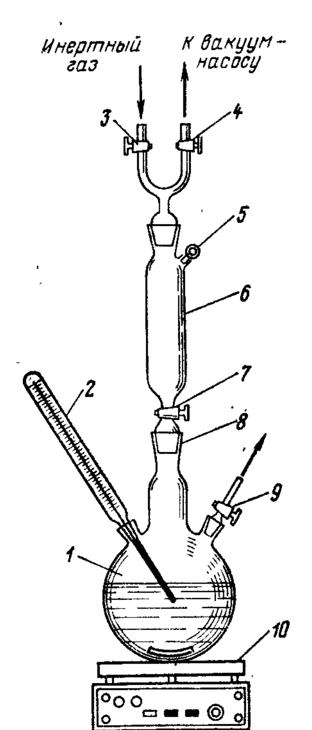


Рис. 10. Лабораторная установка для отбеливания:

1 — трехгорлая круглодонная колба; *2* — термометр; *3, 4, 7, 9* — краны; *5* — боковое отверстие дозатора; *6* — дозатор; *8* — горловина колбы; *10* — магнитная мешалка

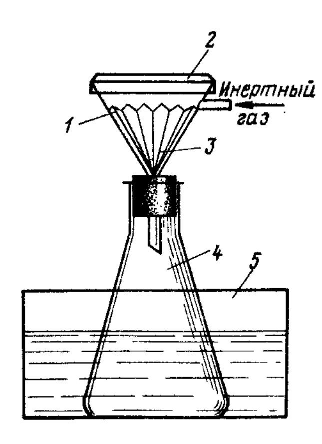


Рис. 11. Устройство для фильтрования масла:

1 — воронка; *2* — чашка Петри; *3* — складчатый фильтр; *4* — коническая колба; *5* — кристаллизатор

Химическая посуда и приборы: установка для отбеливания масел (рис. 10), вакуум-насос; баллон с инертным газом; устройство для фильтрования масла (рис. 11); кристаллизатор.

Техника выполнения. В трехгорлую круглодонную колбу *1* (см. рис. 10) вместимостью 500 см³ помещают 200 г масла, опускают мешалку *10* для перемешивания суспензии масла с глиной и вставляют термометр *2*.

В горловину *8* вставляют дозатор *6* для подачи отбельной глины, подсоединяют его к вакуум-насосу и баллону с инертным газом.

При закрытых кранах *3* и *9* и открытых кранах *7* и *4* масло деаэрируют, перемешивая в течение 5 мин магнитной мешалкой *10* при остаточном давлении не более 2,7–6,7 кПа.

Отключают прибор от вакуум-насоса, закрывая кран *4*. Открывают кран *3* и подают в систему инертный газ, продувают установку инертным газом через кран *9*. Закрывают краны *3*, *7*, *9* и через боковое отверстие *5* дозатора *6* вводят в него глину и закрывают пробкой.

Открыв кран *4*, глину деаэрируют в течение 2–3 мин. Закрывают кран *4*, открывают краны *7* и *3* и вводят глину в подогретое масло. Нагревают суспензию до заданной температуры при непрерывной подаче инертного газа (кран *9* немного приоткрывают) и перемешивают ее определенное время при этой температуре. Отключая нагрев, прекращают подачу инертного газа. Снимают дозатор *6* и суспензию быстро переливают на складчатый фильтр *3* (см. рис. 11) воронки *1*. Воронку закрывают чашкой Петри *2* или другой воронкой и через отвод воронки *1* подают инертный газ на протяжении всего периода фильтрования. Приемную колбу *4* помещают в кристаллизатор *5* с холодной водой. Определяют цветность (цветное число) отфильтрованного масла.

3.4.3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 13. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ФИЛЬТРОВАНИЯ ОТБЕЛЕННОГО МАСЛА

Цель работы: установление одной из важнейших характеристик отбельных глин.

Химическая посуда и приборы: стеклянная воронка диаметром 105 мм и длиной конца 80 мм; мерный цилиндр на 100 см³; складчатый фильтр диаметром 80 мм; секундомер.

Техника выполнения. Масло после отбелки при температуре 90–95 °С выливают в воронку с вложенным в нее складчатым фильтром, помещают в термостат и при указанной температуре фильтруют в мерный цилиндр. Кончик воронки должен касаться стенки цилиндра.

Фильтруемость глины характеризуется количеством кубических сантиметров отбеленного масла, отфильтрованного за каждые 5 мин от начала фильтрования. Началом фильтрования считают момент падения первой капли масла, при этом включают секундомер.

Последующие замеры проводят через 5 мин. Определение продолжают до тех пор, пока скорость фильтрования (судят по времени) не начнет уменьшаться.

По полученным данным строят кривые в координатах количество отфильтрованного масла (в см³) – продолжительность фильтрования (в мин).

3.5. ДЕЗОДОРАЦИЯ МАСЕЛ И ЖИРОВ

Дезодорация предназначена для удаления из масел и жиров одорирующих веществ (низкомолекулярных жирных кислот, альдегидов, кетонов и других соединений), являющихся носителями запаха и вкуса.

Дезодорация – частный случай дистилляции, она осуществляется под вакуумом при высокой температуре с использованием острого пара.

3.5.1. ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ДЕЗОДОРИРОВАННЫХ ЖИРОВ И МАСЕЛ

Согласно существующим стандартам для дезодорированных масел определяется: кислотное число, массовую долю влаги и летучих веществ, цветность, органолептическую оценку и некоторые другие показатели; для пищевых саломасов – органолептическую оценку, температуру плавления, твердость.

Оценку дезодорированного саломаса и масел по органолептическим показателям производят в соответствии со шкалой балловых оценок, представленной ниже.

Показатели	Количество баллов
Без вкуса и запаха	47–50
Вкус дезодорированного жира с едва заметным отклонением	43–46
Вкус дезодорированного жира со слабовыраженным привкусом	41–42
Нечистый (по вкусу)	30–40

Определение твердости пищевых саломасов см. в разделе "Гидрогенизация жиров".

3.5.2. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 14. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕЗОДОРАЦИИ МАСЛА (ЖИРА)

Цель работы: определение изменения кислотного числа жира в зависимости от продолжительности дезодорации.

Химическая посуда и приборы: вакуум-насос; химический стакан на 250–300 см³; вентилятор; установка для дезодорации (рис. 12).

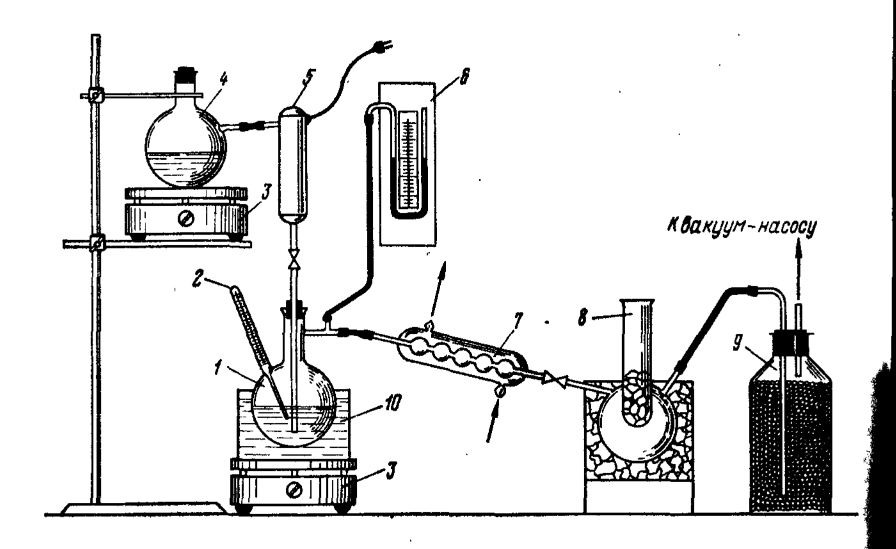


Рис. 12. Лабораторная установка для дезодорации:

1 – колба; *2* – термометр; *3* – электронагреватель; *4* – парообразователь; *5* – пароперегреватель; *6* – вакуумметр; *7* – холодильник; *8* – сборник погонов; *9* – склянка с силикагелем; *10* – баня

Техника выполнения. На технических весах отвешивают 150–200 г испытуемого масла и помещают в колбу *1* с термометром *2*, к которой присоединяют через холодильник *7* охлаждаемый сборник погонов *8*. В колбу *1* вводят трубку для подачи острого пара из парообразователя *4* через пароперегреватель *5*. В системе с помощью вакуум-насоса, холодильника *7*, сборника погонов *8* и осушителя (склянки с силикагелем) *9* создают вакуум (остаточное давление 1,33–2,60 кПа). Включают электронагреватель *3* и нагревают глицериновую баню *10* до температуры 180–190 °С. Дистиллированную воду в колбе (парообразователе) *4* доводят до кипения. Барботаж острым паром продолжается 30 мин, отходящие пары конденсируются в холодильнике *7* и сборнике погонов *8*.

Затем убирают баню *10*, охлаждают дезодорированное масло с помощью вентилятора, не снимая вакуума. По достижении 35–40 °С снимают вакуум (открыв кран на вакуумной линии) и отбирают пробу дезодорированного масла на анализ. Затем прибор собирают вновь и дезодорируют дальше. Пробы отбирают через каждые 30 мин дезодорации.

По полученным данным строят график в координатах кислотное число (в мг КОН/г) – продолжительность дезодорации (в мин).

3.6. ВЫХОД РАФИНИРОВАННОГО МАСЛА

Контроль производства предусматривает определение отходов и потерь на каждой стадии обработки в схемах рафинации, что в целом позволяет рассчитать выход рафинированного масла.

Нормы отходов и потерь жиров на отдельных стадиях рафинации приведены в табл. 12.

12. Отходы и потери жиров на различных стадиях рафинации

Статья	Отходы $O_ж$,%	Потери *П*, %	Соотношение *НЖ : ЖК*
Гидратация	(1,7–2)*Ф*	–	
Нейтрализация			
периодические методы с водно-солевой подкладкой			
масло гидратированное (подсолнечное, соевое)	1,5*X*	0,1	1 : 4
саломас пищевой	1,5*X*	0,1	1 : 4
масло хлопковое рафинированное для пищевых целей (к. ч. до 5 мг КОН)	1,5*X*	0,1	1 : 4
классический способ			
масло хлопковое сырое для пищевых целей (к. ч. до 4 мг КОН)	5,8*X*	1,7	1 : 1
масло хлопковое сырое для технических целей (к. ч. до 7 мг КОН)	4*X*	1,7	1 : 1
масло сырое хлопковое для технических целей (к. ч. более 7 мг КОН)	5*X*	1,7	1 : 1
непрерывные методы			
в мыльно-щелочной среде для всех масел и саломасов	1,25*X*	0,1	1 : 10
сепарационный метод для всех масел и саломасов	1,5*X*	0,1	1 : 4
Промывка			
жиры животные	0,15	0,20	
прочие жиры и масла	0,20	0,20	
Высушивание	–	0,05	
Отбелка			
периодический метод, фильтрование на рамных фильтр-прессах	0,4*A*	0,1*A*	
непрерывный метод, фильтрование на фильтрах с механической выгрузкой осадка	0,04*A*/2	0,1	
Дезодорация			
масло кокосовое	0,05	0,30	
прочие жиры и масла	0,15	0,05	

Примечание. *Ф* – массовая доля фосфолипидов, %; *X* – кислотность масла (жира), %; *A* – количество отбельной глины, %.

Выход рафинированного масла $M_р$ (в % к массе исходного масла $M_и$) рассчитывают по формуле

$$M_р = 100 - \Sigma (О + П),$$

где $\Sigma (О + П)$ – сумма отходов и потерь на принятых стадиях рафинации в %.

4 глава

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ЖИРОВ

Гидрогенизацию жиров и масел производят в целях получения из жидких жиров твердых саломасов, которые в зависимости от их состава и свойств используются:

для пищевых целей – при производстве маргарина, кулинарных жиров, пищеконцентратов, для изготовления различных кондитерских, шоколадных изделий;

для технических целей – при производстве жирных кислот, мыла и др.

В практике гидрогенизационного производства используют в основном дисперсные никелевые и никель-медные катализаторы. В последнее время широкое распространение получили никель-кизельгуровый катализатор и его модификации ГМ-3, ГМ-4, ГМ-5, катализаторы ВНИИЖ-1,2 и т. д. Перспективным является использование стационарных катализаторов.

Насыщение двойных связей жирных кислот триглицеридов водородом приводит к изменению основных показателей, характеризующих состав и свойства жира: повышаются температура плавления и титр жирных кислот, твердость, понижаются йодное число и показатель преломления; консистенция жира в зависимости от глубины насыщения изменяется от жидкой до твердой.

Наряду с насыщением двойных связей при гидрогенизации протекают также процессы изомеризации радикалов насыщенных жирных кислот с образованием позиционных и пространственных изомеров. Это приводит к появлению в саломасах высокоплавких изокислот, определяющих и формирующих структурно-механические свойства жира, в частности температуру плавления и твердость. На изменение этих показателей значительно влияет накопление в гидрированном жире трансизомеров.

Формирование жирнокислотного и глицеридного состава гидрогенизированного жира зависит от условий проведения процесса гидрогенизации. Изменяя глубину гидрогенизации, можно получать жиры, которые при одинаковой температуре плавления имеют различный состав кислот и глицеридов и соответственно различные свойства.

Оценка применяемых катализаторов и суждение о характере процесса гидрирования, качестве получаемых продуктов имеют большое практическое значение.

4.1. ТЕХНОХИМИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ЖИРОВ

В процессе гидрогенизации контролируют и регулируют:

температуру жира в автоклаве, расход водорода;

температуру плавления, твердость, кислотное число и по мере необходимости температуру застывания саломаса;

температуру фильтрования, прозрачность фильтрата, давление на фильтр-прессе;

содержание никеля и цвет фильтрованного саломаса;

содержание примесей (CO, CO_2, O_2) в циркуляционном водороде;

содержание никеля и активность катализатора;

качественные показатели готовых саломасов согласно стандарту: кислотное число, температура плавления, твердость, цветность, массовая доля никеля, состав жирных кислот и др.

4.2. ПРАВИЛА ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ЖИРОВ

Работа на лабораторной установке по гидрогенизации связана с применением взрыво- и пожароопасного продукта – водорода, поэтому требует максимума внимания и осторожности.

Перед началом исследований все студенты, кроме общего инструктажа, обязаны пройти инструктаж и получить допуск к работе на лабораторной установке по гидрированию жиров.

Все электроприборы и оборудование заземляются.

В лаборатории для гидрирования должны быть все необходимые противопожарные средства: огнетушитель, песок, кошма и т. д.

Помещение не должно быть загромождено ненужными приборами и оборудованием.

Водород в смеси с воздухом дает взрывоопасную гремучую смесь. Нижний предел взрываемости 4,3 %, верхний 75 %. Поэтому во время работы строго следят за правильной подачей и отводом водорода. Установку полностью монтируют в вытяжном шкафу. При проведении опытов включают вытяжную вентиляцию.

Все работы в присутствии преподавателя и лаборанта.

В случае воспламенения водорода обесточивают всю лабораторию, перекрывают подачу водорода из баллона и приступают к тушению, использовав войлочную кошму или струю инертного газа (азота).

Для оказания первой медицинской помощи при термических ожогах первой и второй степени на обожженное место накладывают салфетку, смоченную раствором бикарбоната натрия или перманганата

калия. При более тяжелых или обширных ожогах пострадавшего немедленно отправляют к врачу или вызывают скорую помощь.

4.3. МЕТОДИКИ АНАЛИЗОВ В ГИДРОГЕНИЗАЦИОННОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

4.3.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ

Температура, при которой твердый гидрированный жир переходит в капельно-жидкое состояние и становится прозрачным, называется температурой полного расплавления. В связи с тем что жиры не имеют резко выраженной температуры плавления, их характеризуют по двум показателям: температуре, при которой жир становится подвижным (температура плавления), и температуре полного расплавления, когда жир становится совершенно прозрачным. Первый показатель используется наиболее широко.

Принцип метода. Метод основан на фиксировании температуры плавления по поднятию столбика жира в капилляре, открытом с двух концов, или по стеканию жира в капилляре с расширением.

Реактив: лед.

Химическая посуда и приборы: фарфоровая чашка; капилляр, открытый с двух сторон, или капилляр с расширением; термометр; штатив с кольцом; стакан на 500 см³; мешалка; нагревательный прибор.

Техника выполнения. Исследуемый образец жира нагревают на водяной бане в фарфоровой чашке до полного расплавления и фильтруют. Чистую, сухую, открытую с двух концов капиллярную трубочку из тонкого стекла с внутренним диаметром 1–1,2 мм погружают одним концом в фильтрованный расплавленный жир так, чтобы высота его в капилляре была 10 мм.

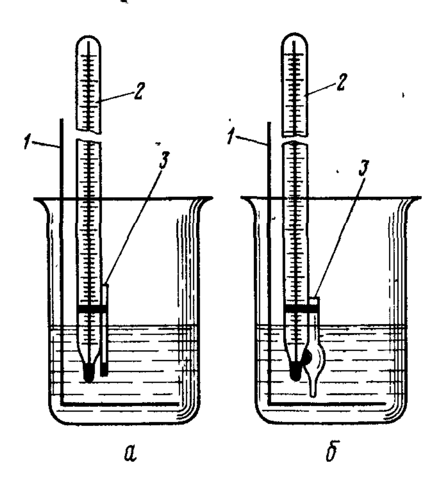


Рис. 13. Прибор для определения температуры плавления:

а – в капилляре, открытом с двух концов; *б* – в капилляре с расширением

При определении температуры плавления в капилляре с расширением в расширенную часть чистого сухого капилляра помещают 1–2 капли полностью расплавленного на водяной бане саломаса.

Капилляры выдерживают на льду в течение 10 мин или оставляют на 24 ч при комнатной температуре. После этого капилляр *3* прикрепляют к термометру *2* тонким резиновым кольцом (рис. 13) так, чтобы столбик жира находился на одном уровне с ртутным шариком термометра (цена делений шкалы 0,1 °С). Затем термометр с капилляром опускают в стакан с водой на такую глубину, чтобы он был погружен в воду на 3–4 см. Температура воды в стакане 15–18 °С. Следят, чтобы в незаполненный конец капилляра не попала вода. При постоянном перемешивании мешалкой *1* воду в стакане нагревают со скоростью вначале приблизительно 2 °С в минуту, а по мере приближения к ожидаемой температуре плавления – не более чем 1 °С в минуту.

Температурой плавления считают ту температуру, при которой жир в капилляре начинает подниматься или начинает стекать в нижнюю часть капилляра с расширением.

Определения производят 2 раза, за результат принимают среднее арифметическое из двух параллельных опытов, которые должны различаться не более чем на 0,5 °С.

4.3.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

В гидрогенизационном производстве для контроля процесса гидрирования (определение глубины насыщения жира) часто используют рефрактометрический метод. По показателю преломления масла в процессе гидрирования можно установить степень ненасыщенности гидрированных жиров с достаточной точностью.

Принцип метода. Метод основан на том, что по мере насыщения двойных связей масел водородом показатель преломления снижается, одновременно уменьшается и йодное число. Между показателями преломления и йодным числом существует эмпирическая зависимость.

Показатель преломления по предельному углу преломления или полного внутреннего отражения измеряют рефрактометрами. В промышленности используют следующие рефрактометры: универсальный рефрактометр РЛУ – пределы измерения от 1,3 до 1,7; точность измерения 0,001; универсальный рефрактометр ИРФ-22 – пределы измерения: в проходящем свете 1,3–1,7, в отраженном свете 1,3–1,57; точность измерения 0,0002.

В практике масложировой промышленности чаще всего используют рефрактометр ИРФ-22 (рис. 14).

Показатель преломления гидрогенизуемого жира определяют при 60 °С.

Реактив: диэтиловый эфир.

Химическая посуда и приборы: рефрактометр; стеклянная палочка.

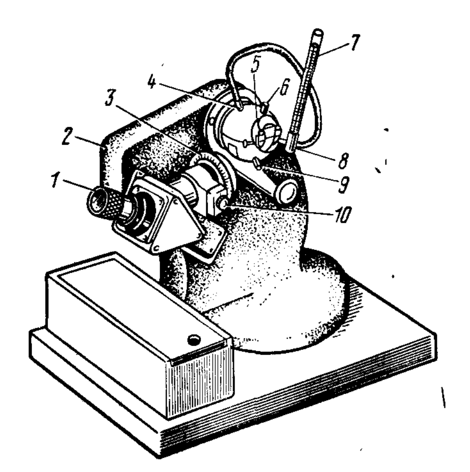


Рис. 14. Рефрактометр ИРФ-22:

1 — зрительная труба; *2* — корпус; *3* — барабан; *4, 6, 8, 9* — штуцера; *5* — головка; *7* — термометр; *10* — компенсатор дисперсии

Техника выполнения. На поверхность измерительной призмы стеклянной палочкой, не касаясь призмы, наносят несколько капель расплавленного саломаса, осторожно опускают осветительную призму и следят за тем, чтобы жидкость полностью заполняла зазор между призмами. Осветительное зеркало устанавливают так, чтобы свет поступал в осветительную призму и равномерно освещал поле зрения.

В измерительную головку подают термостатирующую жидкость (воду) и по термометру *7* замеряют температуру.

Вращая маховичок, расположенный на левой стороне рефрактометра, перемещают узел осветительной и измерительной призмы и, наблюдая в зрительную трубу *1*, находят границу света и тени. Вращая маховичок компенсатора дисперсии *10*, устраняют окрашенность границы раздела. Затем маховичком, расположенным на левой стороне корпуса рефрактометра, точно совмещают границы раздела с точкой пересечения нитей и фиксируют по шкале прибора показатель преломления. Опыт повторяют 2–3 раза с точностью до 0,0002 после 5 мин с момента установления определенной температуры и берут среднее значение величин.

Показатель преломления обозначают n_D °С.

Йодное число гидрогенизированного подсолнечного масла можно определять по эмпирической формуле

$$\text{й. ч.} = (n_D^{60°} - 1{,}4454)\,100/0{,}0111,$$

где й. ч. — йодное число жира; $n_D^{60°}$ — средний показатель преломления жира при 60 °С.

По окончании определения поверхность призмы очищают ватой, сначала смоченной эфиром, затем сухой.

4.3.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТВЕРДОСТИ

Твердость характеризует структурно-технические свойства жира и является одной из основных характеристик пищевого саломаса.

Твердость численно равна величине нагрузки, приходящейся на 1 см линейной длины режущей проволоки диаметром 0,2 мм, при которой разрезается брусок жира определенного сечения, охлажденный при температуре 15 °С. Выражается в граммах на сантиметр.

В зависимости от назначения применяют саломасы различной твердости. Так, для производства маргарина используют саломасы с твердостью 160–280 г/см, а для производства конфетно-шоколадных изделий 500–600 г/см.

Определение производят на твердомере Каминского (рис. 15).

Принцип метода. Метод основан на измерении нагрузки, вызывающей деформацию испытываемого жира в стандартных условиях.

Реактив: смесь льда с водой.

Химическая посуда и приборы: твердомер Каминского с рамкой и обоймой; стакан на 500 см³; нож.

Техника выполнения. Твердомер устанавливают по отвесу на столе недалеко от водопроводного крана и раковины. С помощью резиновых трубок к охлаждающей камере *13*, бачку *7* и сливной воронке *12* подключают подачу и отвод воды. Проверяют крепление

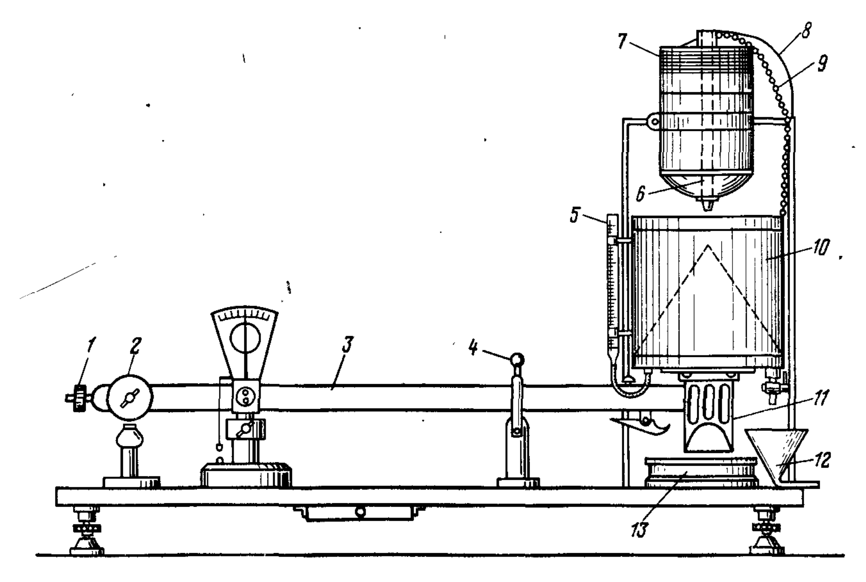


Рис. 15. Твердомер Каминского:

1 — грузик тонкой регулировки; *2* — противовес; *3* — коромысло; *4* — арретир; *5* — измерительная трубка; *6* — шток; *7* — бачок; *8* — спускной рычаг; *9* — цепочка; *10* — приемный бачок; *11* — режущее приспособление; *12* — сливная воронка; *13* — охлаждающая камера

цепочки *9* спускного рычага *8* напорного бачка *7*. Цепочка *9* должна быть закреплена таким образом, чтобы поднятый рычагом *8* шток *6* закрывал сливное гнездо в момент прохода стрелки коромысла *3* у среднего деления шкалы.

Перед каждым определением производят регулировку прибора и установку нулевого положения. Для этого, закрепив коромысло *3* с помощью арретира *4* в нулевом положении, наливают в приемный бачок *10* воду в таком количестве, чтобы ее уровень в измерительной трубке *5* установился на крайнем нижнем делении. Опустив арретир *4*, балансируют коромысло *3* с помощью противовеса *2* и грузика тонкой регулировки *1* таким образом, чтобы стрелка прибора покоилась на нуле. При правильной сборке и регулировке прибора добавление в приемный бачок незначительного количества воды вызывает смещение коромысла *3* с приемным бачком *10* в крайнее нижнее положение.

Перед началом работы проводят градуировку прибора, определяя цену делений измерительной трубки. На основании полученных данных составляют градуировочную таблицу для всех делений шкалы измерительной трубки, по которой определяют искомую твердость.

Подготовка образца саломаса. Вставляют рамку в обойму и заполняют ее до краев расплавленным жиром. Расплавление жира производят при 50 °С. Медленно погружают в жир две пронумерованные капсулы (отверстиями вверх). Заполненную обойму помещают в смесь льда и воды, наблюдая за тем, чтобы вода не попала в жир. Через 15 мин, когда жир застынет, вынимают обойму из рамки. После этого выдвигают капсулы из рамки и очищают ножом их наружные стенки от приставшего жира. Капсулы помещают на 20 мин в смесь воды со льдом, а затем на 1 ч в воду температурой 15 °С.

По окончании термостатирования вынимают капсулы из воды и помещают в гнездо охлаждающей камеры прибора, через которую непрерывно пропускают воду, чтобы поддерживать в камере температуру 15 °С (при температуре окружающего воздуха ниже 20 °С пропускать воду необязательно).

Открывают водопроводный кран и через напорный бачок *7* непрерывно подают воду, спуская ее излишек через сливную воронку. Медленно нажимают на рычаг *8*, поднимают шток напорного бачка *7*, в результате чего вода из него начнет поступать в приемный бачок *10*. Левой рукой выводят арретир *4*. В момент перерезывания жира проволокой коромысло *3* с режущим приспособлением *11* и приемным бачком *10* начинает опускаться, и, когда стрелка пройдет второе деление шкалы, цепочка *9* потянет спускной рычаг *8*, он сдвинет в сторону защелку и освободившийся шток упадет, закрыв при этом клапаном спускное отверстие, по которому вода поступала в приемный бачок *10*.

Поднимают коромысло *3* и, закрепив его арретиром *4*, по измерительной трубке *5* определяют количество воды в бачке *10*. По количеству воды в миллилитрах находят по градуировочной таблице искомую твердость саломаса.

После открытия крана приемного бачка *10* и выпуска воды до нулевого положения в измерительной трубке *5* прибор готов для следующих определений.

4.3.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МЕТАЛЛОВ В САЛОМАСЕ И КАТАЛИЗАТОРЕ

4.3.4.1. Определение массовой доли никеля в саломасе

Массовая доля никеля в саломасе после отделения катализатора фильтрованием не должна превышать максимально допустимого предела, указанного в ГОСТе.

Никель в саломасе можно определять весовым либо колориметрическим методом. Методы основаны на реакции никеля с диметилглиоксимом; при весовом получают осадок малинового цвета диметилглиоксима никеля, при колориметрическом – окрашенные растворы.

Использование реакции никеля с диметилглиоксимом в аналитической практике было впервые предложено А. А. Чугаевым.

Ионы железа в присутствии аммиака образуют с диметилглиоксимом также интенсивно окрашенное в малиновый цвет соединение, поэтому их связывают введением комплексообразователя – сегнетовой соли (тартрата калия–натрия).

Весовой метод

Принцип метода. Метод основан на высушивании и взвешивании осадка диметилглиоксима никеля, полученного по реакции

$$2\begin{array}{l} CH_3-C=N-OH \\ \quad\;\; | \\ CH_3-C=N-OH \end{array} + NiCl_2 + 2NH_4OH \rightarrow \begin{array}{c} CH_3-C=N\overset{OHO}{\frown}N=C-CH_3 \\ |\qquad\quad Ni \qquad\quad | \\ CH_3-C=N\underset{OHO}{\smile}N=C-CH_3 \end{array} +$$

$$+ 2NH_4Cl + 2H_2O.$$

Реактивы: царская водка (смесь трех частей концентрированной соляной кислоты и одной части концентрированной азотной кислоты); концентрированная соляная кислота; 50 %-ный раствор сегнетовой соли (тартрат калия–натрия); раствор аммиака; 1 %-ный спиртовой раствор диметилглиоксима; 1 %-ный спиртовой раствор фенолфталеина.

Химическая посуда и приборы: фарфоровый тигель № 3; мерная колба вместимостью 250 см³; химический стакан на 500 см³; электронагреватель; баня водяная; печь муфельная.

Техника выполнения. В фарфоровый тигель на аналитических весах отвешивают определенное количество фильтрованного саломаса

(пищевого около 2 г, технического около 1 г), обугливают на электроплитке и прокаливают в муфеле при температуре 800–850 °С в течение 20–30 мин (остаток в тигеле должен быть белого или серого цвета).

Затем к полученной золе приливают 1–2 см³ царской водки с целью окисления двухвалентного железа, присутствующего в катализаторе, в трехвалентное и выпаривают досуха на водяной бане.

К осадку добавляют 1–2 капли соляной кислоты и 6 см³ дистиллированной воды для растворения полученных солей. Раствор фильтруют, фильтр промывают горячей водой. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу вместимостью 250 см³, охлаждают, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Пипеткой отбирают пробу полученного раствора 50 см³, помещают в стакан, разбавляют водой до 200 см³, прибавляют 5 см³ 50 %-ного раствора сегнетовой соли для связывания трехвалентного железа в устойчивый комплекс. Никель также реагирует с сегнетовой солью, но образует неустойчивый комплекс. Содержимое стакана слабо подщелачивают аммиаком (проба на лакмус) для того, чтобы убедиться, достаточно ли добавлено сегнетовой соли. В случае помутнения в результате выпадения в осадок гидроксида железа добавляют еще сегнетовой соли (раствор должен остаться прозрачным). После этого раствор подкисляют соляной кислотой (проба на лакмус) и нагревают до 60–70 °С. При этом неустойчивый комплекс никеля с виннокаменной кислотой разрушается, давая снова $NiCl_2$.

Затем в стакан приливают 10–15 см³ 1 %-ного спиртового раствора диметилглиоксима и по каплям вводят аммиак до появления неисчезающего слабого аммиачного запаха, так как появление осадка диметилглиоксима никеля происходит в щелочной среде (см. уравнение химической реакции).

Если никель присутствует в небольшом количестве, то осадок появляется лишь после нагревания почти до кипения. Поэтому содержимое стакана доводят до кипения, дают отстояться в течение получаса в теплом месте (на водяной бане). При следах никеля жидкость сначала окрашивается в желтый цвет, а спустя несколько минут после охлаждения раствора из него выделяются красные кристаллы в виде игл. При получасовом стоянии осадок укрупняется. Его отфильтровывают через неплотный беззвольный фильтр. Первые порции фильтрата проверяют на полноту осаждения никеля. Для этого несколько капель фильтрата помещают в пробирку и добавляют 2–3 капли диметилглиоксима. В случае неполноты осаждения никеля появляется розовое окрашивание. Тогда осаждение повторяют, осадок на фильтре промывают несколько раз водой до отрицательной реакции на ион OH^- (по фенолфталеину). Во избежание возгонки диметилглиоксима никеля при прокаливании фильтр с осадком обертывают еще одним влажным фильтром и помещают во взвешенный фарфоровый тигель. Осторожно нагревают на электронагревателе до озоления. При этом нельзя допускать горения.

После этого осадок NiO прокаливают в муфельной печи при температуре не выше 800–850 °С до постоянной массы.

Массовую долю никеля X (в %) вычисляют по формуле

$$X = m \cdot 0{,}785 \cdot 250 \cdot 100/(50 m_1),$$

где m – масса осадка NiO, г; 0,785 – коэффициент пересчета NiO на Ni; m_1 – масса анализируемого саломаса, г.

Колориметрический метод

Принцип метода. Метод основан на образовании растворимого, окрашенного в красновато-коричневый цвет комплекса при взаимодействии никеля с диметилглиоксимом в присутствии окислителей в щелочной среде. В качестве окислителей используют йод или персульфаты. Точность и чувствительность метода зависят от концентрации реагирующих компонентов, величины pH, присутствия в анализируемом растворе посторонних ионов, температуры и продолжительности развития окраски раствора.

Реактивы: царская водка (смесь двух частей концентрированной соляной кислоты и одной части концентрированной азотной кислоты); концентрированная соляная кислота; 20 %-ный раствор сегнетовой соли (тартрат калия–натрия); 5 %-ный раствор гидроксида натрия; 0,01 м. раствор йода или 3 %-ный раствор персульфата аммония; 1 %-ный раствор диметилглиоксима в 5 %-ном растворе гидроксида натрия; сульфат никеля или нитрат никеля (раствор, содержащий 0,02 г никеля в 1 л).

Химическая посуда и приборы: фарфоровый тигель № 3; пипетки на 1 см³; электроплитка; баня водяная; печь муфельная; фотоэлектроколориметр.

Техника выполнения. В фарфоровый тигель на аналитических весах отвешивают около 2 г фильтрованного саломаса, обугливают на электроплитке и прокаливают в муфеле при температуре 800–850 °С в течение 20–30 мин (остаток в тигле должен быть белого или серого цвета). К золе приливают 1–2 мл царской водки и выпаривают досуха на водяной бане (под вытяжкой). Затем приливают 1–2 капли концентрированной соляной кислоты и 6 см³ горячей воды для растворения сухого остатка.

К полученному раствору приливают пипеткой 1 см³ 20 %-ного раствора сегнетовой соли, 1 см³ 5 %-ного раствора гидроксида натрия, 1 см³ 0,01 м. раствора йода или 1 см³ 3 %-ного раствора персульфата аммония, 1 см³ диметилглиоксима в 5 %-ном растворе гидроксида натрия. Полученный окрашенный раствор колориметрируют, используя для этого фотоэлектроколориметры ФЭК-М, ФЭК-56, ФЭК-60 (рис. 16).

Колориметрирование проводят через 10 мин после сливания растворов при использовании в качестве окислителя персульфата аммония или через 5 мин при работе с раствором йода, используя синий светофильтр (λ = 530 нм).

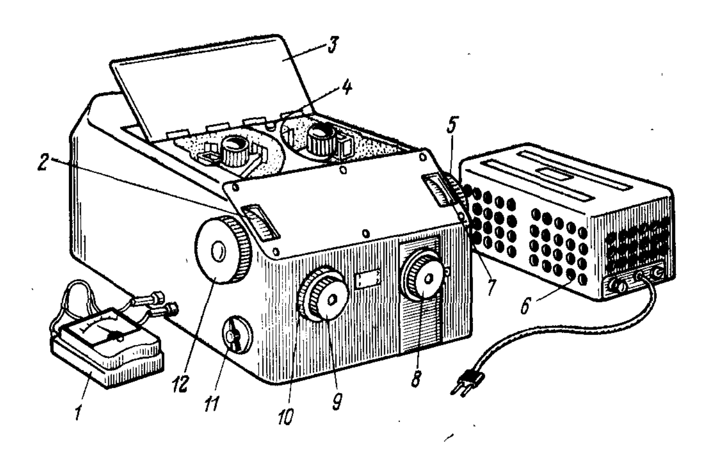


Рис. 16. Фотоэлектроколориметр ФЭК-М:

1 — гальванометр; 2, 7 — измерительные шкалы; 3 — крышка кюветного отделения; 4 — рукоятка шторки; 5, 12 — измерительные барабаны; 6 — стабилизатор напряжения; 8 — переключатель светофильтров; 9 — маховичок тонкой настройки; 10 — маховичок грубой настройки; 11 — переключатель чувствительности

Одновременно с исследуемым готовят раствор – фон. Для этого берут 6 $см^3$ дистиллированной воды и добавляют к ней все перечисленные выше реактивы в указанных количествах.

По полученной оптической плотности и по калибровочной кривой находят массовую долю никеля в миллиграммах.

Массовую долю никеля в саломасе X (в мг/кг) вычисляют по формуле

$$X = m_1 \cdot 100/m_2,$$

где m_1 – массовая доля никеля в растворе, найденная по калибровочной кривой, мг; m_2 – масса исследуемого саломаса, г.

За окончательный результат принимают среднеарифметическое двух параллельных определений. Расхождение между ними не должно превышать 1 мг/кг.

Построение калибровочной кривой. Используют растворы сульфата или нитрата никеля, содержащие 0,02 г металла в 1 л. Из них в мерных колбах на 100 $см^3$ готовят ряд растворов с различной массовой долей никеля, на электроколориметре измеряют оптическую плотность этих растворов и строят кривую в системе координат оптическая плотность – массовая доля никеля в растворе в миллиграммах.

4.3.4.2. Определение массовой доли никеля в свежем и оборотном катализаторе

Принцип метода. Метод основан на реакции никеля с диметилглиоксимом, в результате которой получается окрашенный в малиновый цвет осадок.

Для получения представительной пробы образец катализатора нагревают на водяной бане и охлаждают при постоянном перемешивании. Застывший катализатор измельчают, после чего отбирают пробу для анализа.

Реактивы: царская водка; 10 %-ный раствор соляной кислоты; 50 %-ный раствор сегнетовой соли (тартрат калия–натрия); раствор аммиака; 1 %-ный спиртовой раствор диметилглиоксима.

Химическая посуда и приборы: мерная колба вместимостью 250 $см^3$, химический стакан на 500 $см^3$; фарфоровый тигель № 3; пипетка на 250 $см^3$; электроплитка; баня водяная; печь муфельная.

Техника выполнения. В фарфоровый тигель № 3 на аналитических весах отвешивают пробы катализатора в количестве 1–1,5 г, осторожно нагревают на электроплитке до полного обугливания жира. Остаток прокаливают в муфеле при температуре 800–850 °С (зола должна быть белого или серого цвета без черных включений). Для растворения металлов к золе приливают 15 мл смеси концентрированных соляной и азотной кислот (2 : 1) и выпаривают досуха на водяной бане. Затем прибавляют 1–2 капли крепкой соляной кислоты и снова выпаривают досуха, вторично смачивают осадок несколькими каплями крепкой соляной кислоты и растворяют в горячей воде. Раствор фильтруют в мерную колбу на 250 $см^3$, фильтр промывают горячей водой, собирая промывные воды также в мерную колбу, охлаждают и доводят до метки водой.

В дальнейшем поступают так же, как было описано на с. 72.

4.3.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ЖИРНЫХ КИСЛОТ

При гидрогенизации непрерывно изменяется жирнокислотный состав жира, уменьшается степень ненасыщенности жирных кислот. Важным в процессе получения пищевого саломаса являются обеспечение избирательности насыщения двойных связей радикалов жирных кислот (селективность) и недопущение образования значительных количеств стеариновой кислоты.

Изменение некоторых показателей жира и оценка показателя селективности могут быть проведены на основании изучения изменений жирнокислотного состава получаемых саломасов. Это может быть осуществлено, в частности, методом газожидкостной распределительной хроматографии, которая позволяет быстро выполнить количественный анализ получаемого продукта.

Хроматограмма смеси представляет собой кривую в виде ряда пиков, число которых соответствует числу разделяемых компонентов.

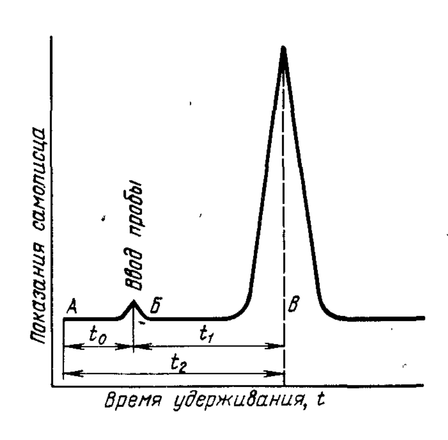
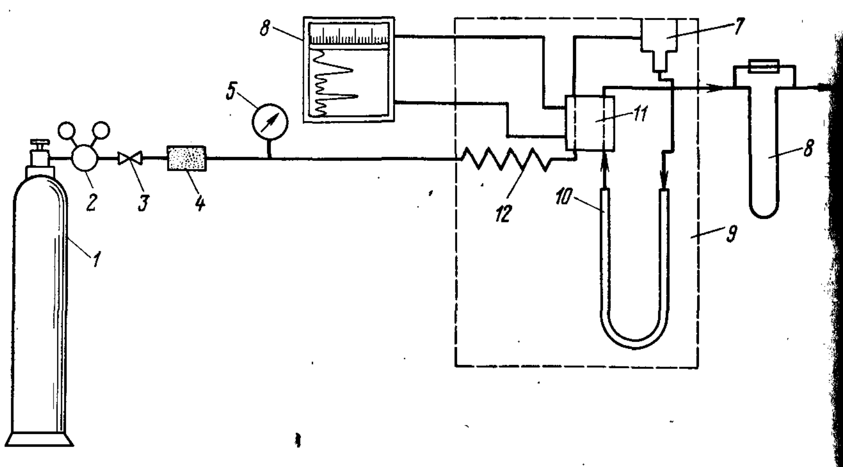


Рис. 17. Хроматограмма

Рис. 18. Типовая схема газохроматографической установки:

1 – баллон с газом-носителем; 2 – редуктор; 3 – вентиль тонкой регулировки; 4 – осушительная трубка; 5 – манометр; 6 – самописец; 7 – узел ввода пробы; 8 – измеритель скорости потока газа-носителя; 9 – термостат; 10 – хроматографическая колонка; 11 – детектор; 12 – подогреватель



Чем больше площадь пика, тем больше содержится данного вещества в пробе. Последовательность выхода компонентов зависит в основном от коэффициентов их распределения между жидкой неподвижной фазой и газообразной подвижной. Поэтому каждый компонент характеризуется определенным временем удерживания от момента ввода пробы до появления максимума пика на хроматограмме. Время удерживания является непосредственно измеряемой величиной (рис. 17).

Для качественной идентификации веществ используют значение относительного удерживаемого объема, равного отношению времени удерживания анализируемого компонента к времени удерживания стандарта – известного индивидуального вещества.

Типовая схема газохроматографической установки представлена на рис. 18.

Смеси жирных кислот анализируют, переводя их перед разделением в метиловые эфиры, которые являются более летучими, чем свободные жирные кислоты, и не обладают способностью димеризоваться. Кроме того, при хроматографировании эфиров облегчается отделение насыщенных жирных кислот от ненасыщенных с тем же числом углеродных атомов.

Эфиры насыщенных жирных кислот с прямой цепью углеродных атомов выходят из колонки в порядке повышения их температуры кипения. При постоянных условиях работы время и порядок выхода метиловых эфиров жирных кислот из колонки всегда одинаковы.

4.3.5.1. Получение метиловых эфиров жирных кислот

Принцип метода. Метод основан на реакции алкоголиза пробы липидов в абсолютном метаноле в присутствии метилата натрия и экстрагировании полученного продукта диэтиловым эфиром.

Реактивы: абсолютный метанол (сильный яд); метилат натрия; диэтиловый эфир; 1 %-ный спиртовой раствор фенолфталеина; безводный сульфат натрия.

Химическая посуда и приборы: плоскодонная колба с воздушным холодильником вместимостью 150 см³; делительная воронка на 100 см³; коническая колба вместимостью 50 см³; склянка с притертой пробкой на 10 см³; баня песочная.

Техника выполнения. В колбу с воздушным холодильником на аналитических весах отвешивают около 0,5 г саломаса, приливают 10 см³ абсолютного метанола, вводят 0,5 см³ 5 %-ного метилата натрия и кипятят на песчаной бане при температуре 75–80 °С в течение 1,5 ч. Затем отгоняют избыток спирта, содержимое колбы переносят в делительную воронку, ополаскивая колбу два раза диэтиловым эфиром по 5 см³ на каждую промывку. В воронку добавляют 2 см³ воды и экстрагируют метиловые эфиры диэтиловым эфиром три раза, беря его по 10 см³. Эфирные вытяжки промывают водой до нейтральной реакции по фенолфталеину, сушат безводным сульфатом натрия и фильтруют. Растворитель отгоняют, эфиры сушат в вакуум-шкафу при комнатной температуре и хранят в герметически закрытых склянках на холоде в темноте.

4.3.5.2. Хроматографирование образца и расчет количественного содержания жирных кислот

Принцип метода. Метод основан на получении хроматограммы метиловых эфиров исследуемого образца липидов, идентификации и определении массовой доли составляющих компонентов по площадям пиков в процентах.

Реактив: пальмитиновая кислота (стандарт).

Химическая посуда и приборы: газовый хроматограф; инъекционный шприц.

Техника выполнения. В хроматограф, когда достигнуто постоянство нулевой линии, вводят пробу образца (см. рис. 18) с помощью инъекционных шприцов вместимостью 10–20 мкл. Объем вводимой пробы зависит от чувствительности детектора. Он колеблется от 0,1 до 10 мкл. Верхний предел не должен превышать 20 мкл.

Пробу образца набирают в инъекционный шприц, прокалывают им колпачок узла ввода пробы *7* и вводят содержимое. Иглу вытаскивают, сделанный при этом прокол самоуплотняется. Самописец прибора *6* вычерчивает хроматограмму.

Для качественной идентификации параллельно при тех же условиях (скорость движения ленты, скорость газа-носителя, температура и т. д.) прописывают хроматограмму известной кислоты, чаще всего пальмитиновой, взятой в качестве стандарта.

По окончании анализа, т. е. после выхода последнего компонента и возвращения пера самописца на нулевую линию, установку выключают, хроматограмму снимают и приступают к ее обработке. Для этого проводят на хроматограмме прямую через основания пиков от точки ввода пробы до прямой части нулевой линии после выхода всех компонентов анализируемой смеси. Затем из максимумов высот пиков опускают на проведенную горизонтальную линию перпендикуляры и точно измеряют расстояние между перпендикуляром и отметкой впуска смеси на диаграмме. Такой же замер производят и для стандартной кислоты.

Для определения величины относительного удерживаемого объема берут отношение времени удерживания анализируемой кислоты к времени удерживания стандартной кислоты. Полученное значение сравнивают с относительными удерживаемыми объемами, приведенными в табл. 13.

Для количественного определения содержания каждой кислоты в смеси определяют площадь пика. Для этого измеряют высоту пика и на половине высоты ширину и перемножают их (рис. 19).

Принимая сумму площадей всех пиков за 100 %, вычисляют содержание каждой жирной кислоты C (в %) по формуле

$$C = S \cdot 100 / (\Sigma S_1),$$

где C – концентрация определяемой кислоты; S – площадь пика определяемой кислоты; ΣS_1 – сумма площадей пиков всех кислот.

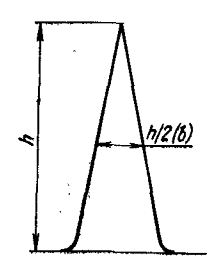


Рис. 19. Измерение площади пика

13. Относительные удерживаемые объемы жирных кислот (неподвижная фаза – полиэтиленгликольсукцинат)

Кислота	Код кислоты	Температура, °С		
		200	203	220
Каприловая	8:0	0,09	–	–
Каприновая	10:0	0,18	–	–
Лауриновая	12:0	0,32	0,36	–
Миристиновая	14:0	0,56	0,60	0,58
Пальмитиновая	16:0	1,00	1,00	1,00
Стеариновая	18:0	1,75	1,66	1,62
Олеиновая				
цис-изомер	$18:1^9$	2,00	1,93	–
транс-изомер	$18:1^9$	1,96	–	–
Линолевая	$18:2^{9, 12}$	2,45	–	–
Линоленовая	$18:3^{9, 12, 15}$	3,16	–	–
Арахидоновая	$20:4^{5, 8, 11, 14}$	5,44	–	–
Бегеновая	22:0	5,55	4,67	4,65
Лигноцериновая	24:0	9,89	–	8,89

Определив по хроматограмме массовую долю ненасыщенных жирных кислот, рассчитывают йодное число смеси по формуле

$$\text{й. ч.}_{\text{см}} = (C_{\text{о}} \cdot \text{й. ч.}_{\text{о}} + C_{\text{л}} \cdot \text{й. ч.}_{\text{л}} + C_{\text{ле}} \cdot \text{й. ч.}_{\text{ле}} + ...) / 100,$$

где $C_{\text{о}}$ – массовая доля олеиновой кислоты, %; $\text{й. ч.}_{\text{о}}$ – теоретическое йодное число олеиновой кислоты – 89,8 % йода; $C_{\text{л}}$ – массовая доля линолевой кислоты, %; $\text{й. ч.}_{\text{л}}$ – теоретическое йодное число линолевой кислоты – 181,1 % йода; $C_{\text{ле}}$ – массовая доля линоленовой кислоты, %; $\text{й. ч.}_{\text{ле}}$ – теоретическое йодное число линоленовой кислоты – 273,1 % йода.

4.3.5.3. Определение массовой доли *транс*-изомеров жирных кислот

Как отмечалось выше, каталитическое гидрирование жиров сопровождается сдвигом и *цис-транс*-изомеризацией двойных связей в молекулах жирных кислот, что приводит к увеличению твердости и температуры плавления жира. При этом значительное влияние на формирование структурно-механических свойств саломасов оказывает накопление в них *транс*-изомеров.

Для контроля и регулирования процесса гидрирования, а также для характеристики качества готового саломаса иногда необходимо определить содержание *транс*-изомеров в жирах.

Характерной особенностью ненасыщенных соединений с изолированной трансэтиленовой связью является наличие в их инфракрасных спектрах (рис. 20) интенсивной полосы поглощения в области ν = = 968 см$^{-1}$ (λ = 10 330 нм).

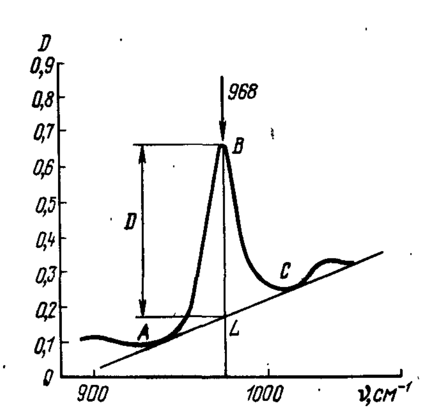


Рис. 20. Инфракрасный спектр поглощения гидрированного арахисового масла

Принцип метода. Метод основан на измерении интенсивности поглощения света при $\nu = 968$ см$^{-1}$ ($\lambda = 10\ 330$ нм) исследуемым образцом и сравнении ее с интенсивностью поглощения соответствующего стандартного вещества. Жиры анализируют, как правило, в виде растворов в тетрахлорметане.

Снятие спектров поглощения инфракрасного света растворами анализируемых и стандартных веществ и растворителя производят на приборе ИКС-14 с призмой из хлорида натрия в интервале частот 910–1060 см$^{-1}$.

Реактивы: тетрахлорметан; метилэлаидат (стандарт).

Химическая посуда и приборы: пикнометр вместимостью 3 мл; спектрофотометр ИКС-14.

Техника выполнения. В пикнометр на аналитических весах отвешивают 0,3–0,4 г жира и доводят до метки тетрахлорметаном (CCl_4). Снимают спектр этого раствора и определяют его плотность D при $\nu = 968$ см$^{-1}$, для чего через минимумы на кривой (точки A и C) проводят линию основания и из точки B опускают перпендикуляр на ось абсцисс. Ордината BL соответствует искомой оптической плотности (см. рис. 20).

Таким же образом снимают поглощение раствора метилэлаидата с известным содержанием растворенного вещества (стандарт) и определяют его оптическую плотность D' при $\nu = 968$ см$^{-1}$.

Затем вычисляют коэффициенты поглощения исследуемого вещества K и метилэладата K' при $\nu = 968$ см$^{-1}$:

$$K = D / Cd; \quad K' = D' / C'd',$$

где C и C' – соответственно концентрации анализируемого и стандартного растворов в растворителе, г/л; d и d' – толщина кюветы, см.

Массовую долю *транс*-изомеров X (в % к массе жира в пересчете на метилэлаидат) определяют по формуле

$$X = 100\ K / K'.$$

4.4. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 15. ПРОБНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ

Цель работы: определение активности катализатора.

Активность катализатора является важным показателем его качества; ее определяют несколькими методами. Одним из наиболее широко используемых методов является пробное гидрирование масла с исследуемым катализатором. Активность условно выражают снижением степени ненасыщенности подсолнечного масла в процентах либо более грубо – температурой плавления саломаса, полученного в определенных условиях.

Гидрирование осуществляется в реакторе из стекла или нержавеющей стали (рис. 21). Внутренний диаметр реактора 32–35 мм, высота 250–270 мм. С помощью пробки *4* или навинчиваемой крышки в реакторе *7* закрепляют термометр *3* и барботер для водорода *5*. В крышке имеется также патрубок *6* для выхода водорода. Водород подается через барботер, представляющий собой трубку из стекла, меди или нержавеющей стали с внутренним диаметром 2–3 мм, нижний ее конец должен доходить до дна реактора. Водород предварительно проходит через две склянки *1* с прокаленным хлористым кальцием и реометр *2*, с помощью которого учитывается и регулируется скорость подачи водорода. Для обогрева реактор помещают в тигельную печь или обогревают с помощью спирали, намотанной непосредственно на реактор.

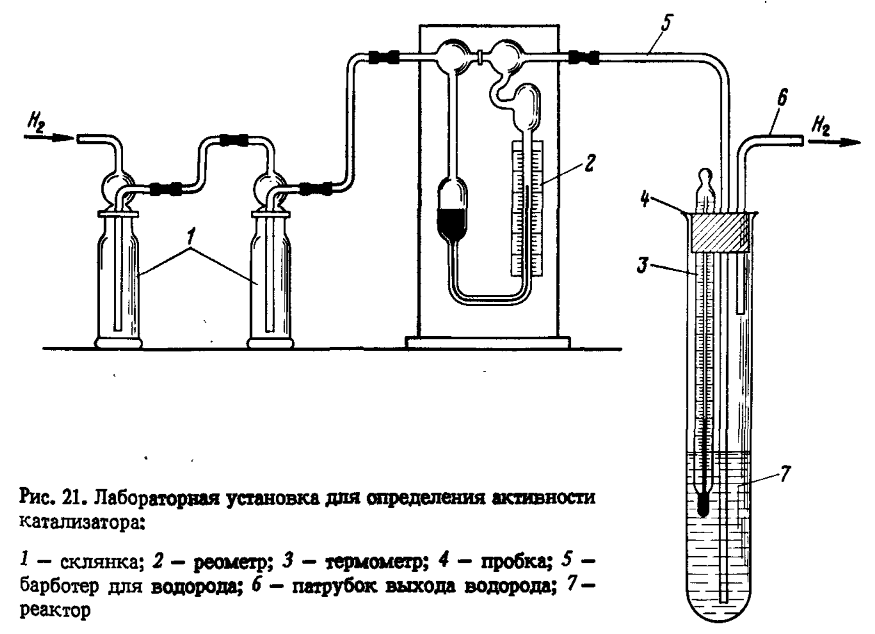


Рис. 21. Лабораторная установка для определения активности катализатора:

1 – склянка; *2* – реометр; *3* – термометр; *4* – пробка; *5* – барботер для водорода; *6* – патрубок выхода водорода; *7* – реактор

Принцип метода. Метод основан на определении температуры плавления или коэффициента рефракции жира, полученного при пробном гидрировании рафинированного масла с определенным количеством испытуемого катализатора в строго стандартных условиях.

Реактив: водород.

Химические посуда и приборы: установка для пробного гидрирования.

Техника выполнения. Пробу рафинированного масла, отвешенную на технических весах, в количестве 50 г и пробу катализатора, отвешенную на аналитических весах, помещают в реактор *7* (см. рис. 21). Закрепляют термометр *3*, барботер *5* и помещают в предварительно нагретый до температуры гидрирования нагреватель. В слабом токе водорода (0,5 л/мин) быстро доводят температуру масла до необходимой величины. Затем увеличивают скорость подачи водорода до 3 л/мин и этот момент принимают за начало пробного гидрирования. Продолжительность гидрирования составляет 60 мин. Во время гидрирования скорость подачи водорода должна быть 3 ± 0,1 л/мин.

Величину пробы катализатора принимают 0,05; 0,10; 0,15 % никеля в зависимости от его активности.

После завершения опыта полученный саломас отфильтровывают в термостате при 70–80 °С и определяют температуру плавления его либо коэффициент преломления.

Полученная температура плавления характеризует активность катализатора и выражается в градусах.

Показатель преломления отфильтрованного саломаса определяют при температуре 60 °С и рассчитывают активность катализатора по формуле

$$A = \frac{n_{\text{м}} - n_{\text{c}}}{n_{\text{м}} - 1{,}4470} \cdot 100,$$

где A — активность катализатора, выраженная снижением степени ненасыщенности подсолнечного масла, %; 1,4470 — показатель преломления при 60 °С подсолнечного масла, прогидрированного до й. ч. = 0; $n_{\text{м}}$ — показатель преломления масла при 60 °С; n_{c} — показатель преломления саломаса при 60 °С.

4.5. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 16. КИНЕТИКА ГИДРИРОВАНИЯ

Цель работы: определение глубины гидрирования жира в зависимости от времени.

Химическая посуда и приборы: установка для гидрирования; рефрактометр; термостойкий химический стакан на 50 см³.

Техника выполнения. Эту работу осуществляют на установке для пробного гидрирования (см. лабораторную работу № 15). Количество катализатора и параметры процесса гидрирования определяет преподаватель.

Контроль процесса осуществляют по изменению коэффициента рефракции жира, отбираемого из автоклава через каждые 10–15 мин.

При проведении пробного гидрирования на лабораторной установке наиболее быстрым методом контроля процесса является регистрация изменений коэффициента рефракции жира. В то же время известно, что данный процесс в теоретическом плане может достаточно хорошо описываться уравнением вида

$$\frac{n_0 - n_\tau}{n_0 - n_\infty} = \exp(-B\tau), \qquad (4.1)$$

где n_0 — коэффициент рефракции жира до начала гидрирования; n_∞ — коэффициент рефракции жира при полном насыщении двойных связей жира; n_τ — коэффициент рефракции жира, изменяющийся в процессе гидрирования во времени; τ — время гидрирования; B — коэффициент уравнения, зависящий от активности катализатора.

$$A = \frac{n_0 - n_\tau}{n_0 - n_\infty}, \qquad (4.2)$$

где A — глубина гидрирования.

Учитывая, что n_∞ можно получить при значительном времени гидрирования, для ускорения проведения эксперимента возможно использование программы "Гидрон" (см. приложение), позволяющей по нескольким (не менее трех) экспериментальным точкам (время и соответствующий коэффициент рефракции) определить n_∞ и B, что дает возможность рассчитать глубину гидрирования жира A во времени.

Данная программа рассчитана на работу в диалоговом режиме и после ввода экспериментальных данных выдает на дисплей значение глубины гидрирования, рассчитанной по уравнению (4.2), используя данные уравнения (4.1).

Кроме того, при необходимости возможна распечатка на дисплее графика в координатах глубина гидрирования жира – время, что дает возможность визуальной оценки адекватности теоретической зависимости с экспериментальными значениями.

В случае, если гидрирование проходило при стандартных условиях, в ходе работы программы выдается активность катализатора в процентах, что соответствует расчетному значению глубины гидрирования A после 60 мин процесса.

4.6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 17. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ ЖИРА С ПОРОШКООБРАЗНЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ

Цель работы: изучение динамики изменения основных качественных показателей жира при его гидрировании с использованием порошкообразного катализатора.

Технологические параметры проведения работы устанавливает преподаватель, ведущий занятия.

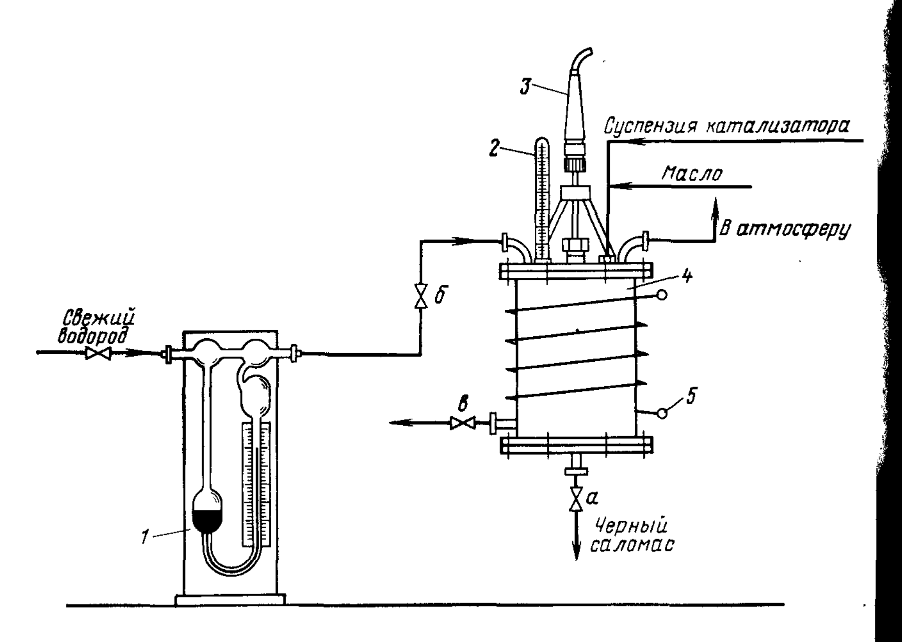


Рис. 22. Лабораторная установка для гидрирования с порошкообразным катализатором:

1 – реометр; *2* – термометр; *3* – мешалка; *4* – автоклав; *5* – электрообогреватель; *а, б, в* – краны

Для гидрирования используют установку, представленную на рис. 22.

Техника выполнения. В автоклав *4* с мешалкой *3* (внутренний диаметр 80 мм, высота 160 мм) загружают пробу рафинированного масла (около 500 г), взятую на технических весах, и при перемешивании мешалкой *3* в слабом токе водорода (0,5 л/мин) нагревают с помощью электрообогревателя *5* до температуры 150–200 °С. Скорость подачи водорода определяют по реометру *1*.

По достижении указанной выше температуры, не останавливая мешалки *3*, в автоклав *4* через отверстие в крышке вводят пробу катализатора, взвешенного на аналитических весах, и начинают подавать водород с принятой скоростью (расход). Содержимое автоклава нагревают до принятой в опыте температуры, затем обогрев отключают. Начиная с этого момента, не прекращая перемешивания и подачи водорода, через каждые 10–15 мин из автоклава при открытом кране *а* отбирают пробы жира в количестве 50 см^3.

Взятые пробы фильтруют через бумажный складчатый фильтр и определяют показатели в соответствии с заданием.

Полученные данные используют для построения графических зависимостей определенных характеристик жира от переменных величин длительности гидрирования, количества катализатора и т. п.

5 глава

ПРОИЗВОДСТВО МАРГАРИНОВОЙ ПРОДУКЦИИ

Маргариновая промышленность выпускает широкий ассортимент маргаринов, жиров кулинарных, кондитерских, хлебопекарных и др.

Маргарин – это высокодисперсная водно-жировая эмульсия, в состав которой входят жиры, молоко, эмульгаторы, красители, ароматизаторы, соль, сахар, витамины.

Молоко (в натуральном или сквашенном виде) вводят в состав маргарина, чтобы придать ему вкус и аромат сливочного масла. Для этой же цели используют и различные ароматизаторы, а для получения стойкой водно-жировой эмульсии – эмульгаторы (МГ, МГД, сухое молоко и др.).

Пищевые красители вводят в рецептуру маргарина для придания ему цвета весеннего сливочного масла, соль и сахар – для полноты вкуса.

Жиры кулинарные кондитерские и хлебопекарные в отличие от маргарина практически безводны. Для их изготовления используют рафинированные и дезодорированные гидрированные жиры или смеси гидрированных жиров с животными жирами и растительными маслами.

5.1. ТЕХНОХИМИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ПРОИЗВОДСТВА МАРГАРИНОВОЙ ПРОДУКЦИИ

Качество маргарина и жиров кулинарных, кондитерских и хлебопекарных в значительной мере зависит от качества исходного сырья, входящего в рецептуру. Поэтому контроль производства начинают с контроля качества жиров и всех остальных компонентов.

Для оценки качества маргарина и кулинарных жиров выполняют контрольные анализы проб готового продукта, которые должны соответствовать показателям стандартов.

При производстве маргариновой продукции контролируют:

вкус, запах, цвет, прозрачность, кислотное число рафинированных и дезодорированных жиров;

вкус и запах, внешний вид, цвет, содержание жира, кислотность в молоке;

температуру водно-молочной смеси;

дисперсность и стойкость эмульсии;

температуру хладагента;

вкус, запах, цвет, консистенцию, содержание жира, влажность, температуру плавления и микробиологический анализ маргарина;

вкус, запах, цвет, консистенцию, температуру плавления и влажность в жирах кулинарных, кондитерских и хлебопекарных.

5.2. МЕТОДИКИ АНАЛИЗОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ МАРГАРИНА

5.2.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ МОЛОКА

Кислотность молока обусловлена наличием в нем фосфорнокислых и лимоннокислых солей, белков и аминокислот.

При хранении и перевозке молока кислотность увеличивается. Это связано с жизнедеятельностью бактерий, преимущественно молочнокислых.

Кислотность молока характеризуется количеством миллилитров 0,1 м. раствора гидроксида щелочного металла NaOH или KOH, необходимым для нейтрализации 100 см^3 молока. Кислотность выражается в градусах Тернера (°Т).

Принцип метода. Метод основан на нейтрализации белков, фосфорнокислых и лимоннокислых солей молока раствором гидроксида щелочного металла.

Реактивы: 1 %-ный раствор фенолфталеина; 0,1 м. раствор гидроксида натрия или калия.

Химическая посуда: коническая колба вместимостью 150–100 см^3; пипетка на 10 см^3.

Техника выполнения. В коническую колбу отмеривают пипеткой на 10 см^3 молока, вводят 20 см^3 дистиллированной воды и 3 капли фенолфталеина, тщательно перемешивают и титруют раствором гидроксида натрия или калия до появления не исчезающего в течение 1 мин розового окрашивания. Количество раствора гидроксида щелочного металла, пошедшего на титрование 10 см^3 молока, умножают на 10, чтобы получить кислотность в градусах Тернера.

5.2.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ МОЛОКА

Плотность молока ρ_4^{20} – это отношение массы молока при температуре 20 °С к массе воды в том же объеме при температуре 4 °С. Средняя плотность для цельного молока, принятая в молочной промышленности, составляет 1,030. В зависимости от породы скота, условий кормления и др. плотность молока меняется в пределах от 1,026 до 1,034. Плотность молока зависит от температуры. Молоко должно иметь температуру от 10 до 25 °С. Для определения плотности молока используют специальные молочные ареометры – лактоденсиметры (рис. 23).

Химическая посуда и приборы: лактоденсиметр; цилиндр диаметром не менее 5 см.

Техника выполнения. Отобранную пробу молока осторожно, чтобы избежать образования пены, наливают по стенке в цилиндр, который в этот момент надо держать в слегка наклонном положении. В молоко погружают совершенно чистый и сухой лактоденсиметр, после чего его

оставляют в свободоплавающем состоянии. Лактоденсиметр не должен касаться стенки цилиндра.

Показания температуры и плотности отсчитывают приблизительно через 1 мин после установления ареометра в неподвижном состоянии.

При отсчете плотности глаз наблюдателя должен находиться на уровне мениска. Плотность отсчитывают по верхнему краю мениска с точностью до 0,0005, а температуру с точностью до 0,5 °С.

Расхождение между двумя параллельными определениями не должно превышать 0,0005. Если молоко во время определения имело температуру выше или ниже 20 °С, то результаты отсчета должны быть приведены к 20 °С по табл. 1 (см. приложение).

При пользовании таблицей в вертикальной графе находят полученную при определении величину плотности в градусах, а в верхней горизонтальной – температуру, при которой произведен отсчет. На пересечении граф получают плотность молока при температуре 20 °С.

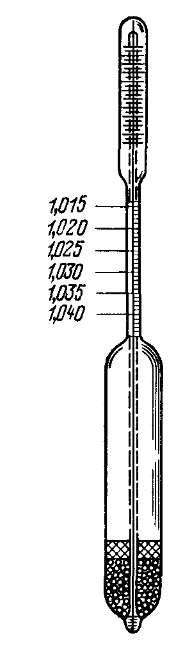


Рис. 23. Лактоденсиметр

5.2.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ЖИРА В МОЛОКЕ

Жир в молоке распределен в виде мельчайших включений стабилизированной эмульсии.

Лецитин, белковые и другие поверхностно-активные вещества, содержащиеся в молоке, обеспечивают прочность эмульсии.

Принцип метода. Метод основан на разрушении жироводной эмульсии при обработке молока серной кислотой с последующим разделением системы центрифугированием. Для более полного и быстрого выделения жира к смеси молока с серной кислотой добавляют изоамиловый спирт. Для учета количества выделившегося жира применяют специальные градуированные стеклянные приборы – жиромеры (рис. 24).

Реактивы: серная кислота плотностью 1 810–1 825 кг/м^3; изоамиловый спирт.

Химическая посуда и приборы: жиромер, пипетка на 11 см^3; автоматические или простые пипетки на 10 и 1 см^3; центрифуга; баня водяная.

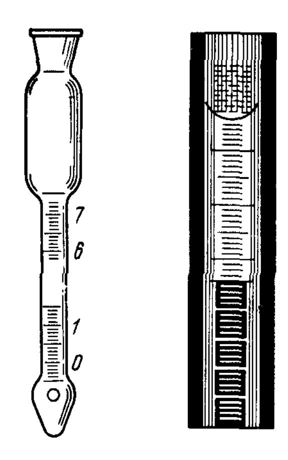


Рис. 24. Жиромер

Техника выполнения. В чистый сухой жиромер осторожно, не смачивая горлышка, автоматической пипеткой вводят 10 см³ серной кислоты. Затем отмеривают пипеткой 10,77 см³ исследуемого молока (по нижнему мениску). После этого, держа пипетку наклонно, прикладывают кончик ее к внутренней стенке жиромера и, приподняв слегка палец, дают молоку медленно стечь в жиромер так, чтобы оно не смешалось с серной кислотой.

Во время приливания молока нужно следить, чтобы кончик пипетки не коснулся серной кислоты, иначе молоко свернется и перестанет вытекать. Когда все молоко вытечет из пипетки, ее отодвигают от стенки жиромера и дают свободно стечь оставшимся еще каплям молока. Выдувать из пипетки последнюю каплю молока не следует. Затем в жиромер осторожно, не допуская смачивания горлышка, автоматической пипеткой вносят 1 мл изоамилового спирта.

При случайном попадании на горлышко жиромера капелек жидкости его протирают изнутри кусочком фильтровальной бумаги и закрывают специальной пробкой (если горлышко смочено, то пробка может выскочить).

Чтобы избежать появления ожогов при разогревании жидкости, жиромер завертывают в полотенце и встряхивают вначале осторожно, затем более сильно, перевертывая его два-три раза. При перевертывании пробку придерживают большим пальцем правой руки. При встряхивании и последующем перевертывании белковые вещества должны полностью раствориться, а жидкость – стать однородной. После этого жиромер ставят пробкой вниз на 5 мин в водяную баню температурой 65 ± 2 °С. Вынув из бани, жиромер вставляют в патрон центрифуги узкой частью к центру; в другой патрон, напротив, для уравновешивания помещают жиромер, заполненный водой. Затем центрифугу закрывают крышкой, приводят во вращение и центрифугируют при частоте вращения не менее 16 $с^{-1}$ в течение 5 мин. После остановки центрифуги жиромер вынимают из патрона, держа его узкой частью вверх, и ставят в таком положении в водяную баню температурой 65–70 °С. Уровень воды в бане должен быть несколько выше уровня жира в жиромере.

Через 5 мин жиромер вынимают из воды левой рукой, быстро обтирают полотенцем, а правой рукой легким движением резиновой пробки вверх и вниз устанавливают нижнюю границу жирового столбика на каком-либо целом делении шкалы в узкой части жиромера. Затем быстро отсчитывают число делений, занимаемых жиром, от нижней черты до нижней точки мениска, держа шкалу жиромера на уровне глаз. Объем одного целого деления шкалы жиромера соответствует 1 г жира в 100 см³ молока, а мелкого деления – 0,1 г жира.

Расчет. Если нижняя граница жира находится на делении 2,0, а нижняя точка вогнутого мениска на делении 5,4, то объем, занимаемый жиром, составит 3,4 г жира в 100 см³ молока (5,5–2,0).

Для расчета массовой доли жира в молоке в процентах полученную по жиромеру цифру делят на плотность молока. Так, если плотность молока равна 1,030, а содержание жира 3,4 г в 100 см³ молока, то процентное содержание жира составит 3,4/1,030 = 3,3.

5.2.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ СУХОГО ВЕЩЕСТВА И ВЛАГИ В МОЛОКЕ

Принцип метода. Метод определения основан на высушивании пробы молока до постоянной массы при температуре 102–105 °С.

Реактив: прокаленный песок.

Химическая посуда и приборы: металлическая бюкса со стеклянной палочкой; пипетка на 10 см³; баня водяная.

Техника выполнения. В чистую сухую бюксу помещают 20–30 г прокаленного песка и стеклянную палочку. Сняв крышку, высушивают в течение 30 мин при температуре 102–105 °С. Затем вынимают бюксу из сушильного шкафа, закрывают крышкой, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах. После этого в бюксу пипеткой вносят 10 см³ молока. Закрывают ее крышкой и немедленно взвешивают. Затем содержимое тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Открыв крышку, помещают бюксу на водяную баню, выпаривают влагу, перемешивая стеклянной палочкой до получения рассыпающейся массы, после чего ставят в сушильный шкаф и высушивают при 102–105 °С до постоянной массы. Первый раз взвешивают через 2 ч, а в последующем через каждый час. Постоянная масса считается достигнутой, когда разница между двумя последовательными взвешиваниями не будет превышать 0,004 г.

Массовую долю сухого вещества X (в %) вычисляют по формуле

$$X = (m_1 - m_0)\,100 / (m - m_0),$$

где m_1 – масса бюксы с песком, стеклянной палочкой и пробой молока после высушивания, г; m_0 – масса бюксы с песком и стеклянной палочкой, г; m – масса бюксы с песком, стеклянной палочкой и пробой молока до высушивания, г.

Расхождение между двумя параллельными определениями должно быть не более 0,1 %.

Массовую долю влаги в молоке W (в %) вычисляют по формуле

$$W = 100 - X.$$

5.2.5. ПРОБА НА КИПЯЧЕНИЕ

Эта проба дает возможность сразу же после получения молока определить пригодность его для пастеризации.

Принцип метода. Метод основан на кипячении пробы молока в течение 1 мин.

Техника выполнения. В коническую колбу вместимостью 200–300 $см^3$ наливают 10–20 $см^3$ молока и кипятят на электронагревателе в течение 1 мин.

Молоко с нормальной кислотностью после кипячения не изменяется, молоко с кислотностью около 24 °Т дает мелкие хлопья выпавшего белка, молоко с кислотностью 27–30 °Т полностью свертывается.

5.2.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ВЛАГИ В МАРГАРИНЕ

Массовую долю влаги можно определить двумя методами: высушиванием пробы маргарина в сушильном шкафу до постоянной массы (арбитражный метод); высушиванием на закрытой электрической плитке (ускоренный метод). Для оперативного контроля чаще применяют второй метод.

Принцип метода. Метод основан на высушивании пробы маргарина при температуре 160–180 °С.

Реактив: прокаленный песок.

Химическая посуда и приборы: металлическая бюкса диаметром 40–50 мм и высотой 40–60 мм со стеклянной палочкой; часовое стекло; электронагреватель.

Техника выполнения. В предварительно высушенную бюксу со стеклянной палочкой на технических весах отвешивают 10–15 г прокаленного песка и 5–6 г маргарина. Помещают на электронагреватель с температурой 160–180 °С и непрерывно перемешивают стеклянной палочкой. По окончании потрескивания бюксу закрывают часовым стеклом. Об удалении влаги судят по отсутствию его запотевания и изменению окраски маргарина до темно-коричневой.

Бюксу с содержимым охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Массовую долю влаги и летучих веществ W (в %) вычисляют по формуле

$$W = (m_1 - m_2)\,100 / m,$$

где m_1 – масса бюксы с маргарином до высушивания, г; m_2 – масса бюксы с маргарином после высушивания, г; m – масса исследуемой пробы маргарина, г.

Расхождение между двумя параллельными определениями должно быть не более 0,2 %.

5.2.7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ЖИРА И СУХОГО ОБЕЗЖИРЕННОГО ОСТАТКА В МАРГАРИНЕ

Сухой обезжиренный остаток в маргарине состоит из белка, солей, сахара и молочного сахара. Белок и молочный сахар вводят в маргарин с молоком. Поваренную соль, сахар и различные наполнители (какао-порошок) добавляют согласно рецептуре.

Принцип метода. Метод основан на экстракции жира из предварительно высушенного маргарина диэтиловым эфиром и установлении массы сухого обезжиренного остатка.

Реактив: диэтиловый эфир.

Химическая посуда: химический стакан на 200 $см^3$ со стеклянной палочкой; электроплитка с закрытой спиралью; часовое стекло; коническая колба вместимостью 250 $см^3$.

Техника выполнения. В предварительно высушенный и взвешенный со стеклянной палочкой химический стакан отвешивают на аналитических весах 2–4 г маргарина. Стакан с палочкой ставят на электрическую плитку и содержимое его непрерывно помешивают. Окончание удаления влаги определяют по отсутствию запотевания часового стекла. Для удаления влаги со стенок стакана его дополнительно высушивают в термостате в течение 20 мин при 100–105 °С. Стакан охлаждают и приливают по стенкам 50 $см^3$ диэтилового эфира так, чтобы смыть со стенок оставшиеся на нем капли жира, хорошо перемешивая палочкой, затем оставляют в покое на 20 мин. Отстоявшийся прозрачный раствор осторожно декантируют через предварительно высушенный и взвешенный на аналитических весах фильтр во взвешенную колбу, оставляя небольшое количество эфира над осадком. Остаток промывают эфиром 3–4 раза, беря на каждую промывку 30 $см^3$. Конец промывки проверяют по отсутствию следов жира на фильтровальной бумаге после испарения нанесенной капли эфирной вытяжки.

Эфир отгоняют, остаток в колбе сушат в термостате в течение 1 ч при 100–105 °С и после охлаждения в эксикаторе взвешивают.

Массовую долю жира в маргарине X (в %) вычисляют по формуле

$$X = (m_1 - m_2)\,100 / m,$$

где m_1 – масса колбы с жиром, г; m_2 – масса пустой колбы, г; m – масса исходной пробы маргарина, г.

Для определения содержания сухого обезжиренного остатка в стакан, из которого экстрагировали жир, помещают фильтр с обезжиренным сухим остатком и высушивают в термостате при 100–105 °С до постоянной массы.

Массовую долю сухого обезжиренного остатка в маргарине X (в %) вычисляют по формуле

$$X = m_1 - (m_2 + m_3)\,100 / m,$$

где m_1 – масса стакана и фильтра с обезжиренным сухим остатком, г; m_2 – масса пустого стакана, г; m_3 – масса пустого фильтра, г; m – масса исходной пробы маргарина, г.

Расхождение между двумя параллельными определениями не должно превышать 0,1 %.

5.2.8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ХЛОРИДА НАТРИЯ В МАРГАРИНЕ

Хлорид натрия вводят в маргарин, чтобы придать ему вкус и сделать более стойким при хранении и транспортировании.

Принцип метода. Метод основан на образовании нерастворимого в воде хлорида серебра, которое получается по реакции

$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3$$

Реактивы: 10 %-ный водный раствор хромата калия (индикатор); 0,1 м. раствор нитрата серебра.

Химическая посуда: пипетки на 10 и 50 см³; бюретки на 25 и 50 см³ с делением 0,1 см³; колбы конические вместимостью 250 см³; часовое стекло или химическая воронка; баня водяная.

Техника выполнения. В колбу на аналитических весах отвешивают около 5 г маргарина, приливают пипеткой 50 см³ дистиллированной воды. Колбу закрывают химической воронкой или часовым стеклом, быстро нагревают на водяной бане до 80–90 °С и энергично взбалтывают, затем охлаждают и фильтруют в коническую колбу, прибавляют 2–3 капли раствора хромата калия и титруют 0,1 м. раствором нитрата серебра. Титрование прекращают при появлении слабого кирпично-красного окрашивания вследствие образования хромата серебра

$$K_2CrO_4 + 2AgNO_3 \rightarrow Ag_2CrO_4\downarrow + 2KNO_3$$

Массовую долю хлорида натрия X (в %) вычисляют по формуле

$$X = 0{,}00585\ VK \cdot 50 \cdot 100 / (10\ m) = 2{,}92\ KV / m,$$

где V – количество израсходованного 0,1 м. раствора нитрата серебра, см³; K – поправка к титру 0,1 м. раствора нитрата серебра; m – масса исследуемой пробы маргарина, г; 0,00585 – титр 0,1 м. раствора нитрата серебра, выраженный по хлориду натрия, г/см³; 50 – количество воды, взятой для растворения соли, см³; 10 – количество раствора, взятое для титрования, см³.

Расхождение между двумя параллельными определениями не должно превышать 0,02 %.

5.2.9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ МАРГАРИНА

Кислотность маргарина характеризуется количеством кубических сантиметров 1 м. раствора гидроксида калия (натрия), которое необходимо для нейтрализации 100 г маргарина. Кислотность маргарина выражают в градусах Кеттсторфера; она определяет суммарную кислотность жира и водно-молочной фазы маргарина.

Принцип метода. Метод основан на нейтрализации свободных жирных кислот, белков, фосфорнокислых и лимоннокислых солей раствором гидроксида щелочного металла.

Реактивы: нейтрализованная смесь этилового спирта с диэтиловым эфиром (1:2); 1 %-ный раствор фенолфталеина; 0,1 м. раствор гидроксида калия.

Химическая посуда: коническая колба вместимостью 100 см³.

Техника выполнения. В колбу на аналитических весах отвешивают около 5 г маргарина, прибавляют 20 см³ спиртоэфирной смеси, 3 капли фенолфталеина и титруют при постоянном перемешивании 0,1 м. раствором гидроксида калия до появления розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин. Кислотность маргарина X в градусах Кеттсторфера вычисляют по формуле

$$X = 10\ a / m,$$

где a – количество 0,1 м. раствора гидроксида калия, израсходованное на титрование, см³; m – масса исследуемой пробы маргарина, г.

5.3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 18. АНАЛИЗ МОЛОКА

Цель работы: определение показателей качества молока.

Техника выполнения. Средний образец молока (около 200 см³), используемый для анализа, должен правильно характеризовать качество молока. При отстаивании содержание жира в разных слоях молока неодинаково, поэтому перед отбором пробы молоко следует тщательно перемешивать круговыми движениями. Если на стенках склянки, где находится молоко, образовался слой сливок, его осторожно счищают стеклянной палочкой с резиновым наконечником и перемешивают с основной массой молока.

В пробе молока согласно заданию определяют плотность, массовую долю жира и сухого остатка, другие показатели и сравнивают их со стандартами.

5.4. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 19. АНАЛИЗ МАРГАРИНА

Пробы маргарина для анализа отбирают от каждой выработанной партии готовой продукции. Из ящиков (монолит) пробы отбирают щупом, который погружают от торцовой стенки ящика параллельно боковой поверхности. Из бочек или фанерных барабанов пробу отбирают, погружая щуп на всю длину наискось от края тары до ее середины. При выпуске маргарина в мелкой фасовке пачки, отобранные для анализа, освобождают от бумаги и разрезают ножом по центру пачки на две части. По всей поверхности разреза, захватывая и края, от каждой части отрезают пробу маргарина – около 50 г. Отобранные пробы помещают в банку и погружают в водяную баню температурой

до 40–45 °С так, чтобы маргарин в банке был полностью погружен в воду. Для того чтобы маргарин не расплавился, а приобрел только необходимую подвижность, его каждые 1–2 мин помешивают, осторожно вращая банку. Как только проба маргарина приобретает подвижность, банку вынимают из воды и продолжают перемешивать до загустевания массы. Пробу на анализ отбирают из застывшей массы.

Цель работы: определение показателей качества маргарина.

Техника выполнения. В средней пробе маргарина (около 50 г), выделенной из пачек (монолита), как описано выше, согласно заданию определяют массовую долю жира, сухого остатка, влаги и поваренной соли, кислотность, температуру плавления жира, выделенного из маргарина. Полученные показатели качества сравнивают со стандартными.

5.5. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 20. СКВАШИВАНИЕ МОЛОКА

Цель работы: определение зависимости изменения кислотности молока от времени, температуры сквашивания и количества введенной закваски. Технологические параметры определяет преподаватель, ведущий занятия.

Химическая посуда: коническая колба вместимостью 100 см³; мерные цилиндры на 100 и 20 см³; химический стакан на 200 см³; стеклянная палочка; термометр.

Техника выполнения. В колбу помещают 10 см³ свежего молока и определяют кислотность, затем цилиндром отмеривают 100 см³ молока, помещают в стеклянный стакан и подвергают тепловой обработке. Молоко охлаждают и вводят техническую закваску, отмеривая ее цилиндром.

Содержимое стакана тщательно перемешивают стеклянной палочкой для равномерного распределения закваски и оставляют при указанной температуре на 8–12 ч. Через определенные промежутки времени определяют кислотность сквашенного молока. Полученные данные используют для построения графических зависимостей кислотности молока от переменных величин (времени сквашивания, температуры сквашивания, количества введенной закваски).

5.6. ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ ЖИРОВ

Для производства маргариновой продукции используют не только жидкие и селективно гидрированные растительные масла, содержащие только триглицериды ненасыщенных и насыщенных кислот с числом углеродных атомов от 16 до 18, но и кокосовое и другие подобные масла. Высококачественные пластичные маргарины получают также при использовании переэтерифицированных смесей жиров. Реакцию переэтерификации проводят обычно в присутствии катализаторов. В

современной промышленной практике используют главным образом высокоактивные низкотемпературные катализаторы – алкоголяты натрия (метилат и этилат натрия).

При статистическом распределении жирных кислот в глицеридах, зная их жирно-кислотный состав, можно рассчитать количество отдельных глицеридов, раскрывая многочлен Ньютона.

В соответствии с теорией статистического распределения жирные кислоты могут образовать четыре типа триглицеридов: тринасыщенные, динасыщенные, мононасыщенные, триненасыщенные. Таким образом, если известно процентное содержание в жире насыщенных S и ненасыщенных U жирных кислот, раскрыв бином Ньютона, можно определить содержание отдельных групп триглицеридов в статически переэтерифицированном жире:

$$(S + U)^3 = 100^3,$$

$$S^3 + 3\,S^2U + 3\,U^2S + U^3 = 1000000.$$

Содержание отдельных групп триглицеридов в процентах рассчитывают по формулам: для тринасыщенных $S^3 / 10^4$; для динасыщенных $3\,S^2U / 10^4$; для мононасыщенных $3\,U^2S / 10^4$; для триненасыщенных $U^3 / 10^4$.

Пример. Переэтерификации подвергают смесь свиного жира (30 %) и масла подсолнечного (70 %). Следует рассчитать теоретическое содержание тринасыщенных, динасыщенных, мононасыщенных и триненасыщенных глицеридов в переэтерифицированном жире.

Содержание в свином жире и подсолнечном масле насыщенных и ненасыщенных жирных кислот (в %) будет следующее:

Кислоты	Свиной жир	Подсолнечное масло
Насыщенные	36	14
Ненасыщенные	64	86

Количество кислот в смеси составит (табл. 14):

14. Содержание кислот в жире, масле и смеси, %

Жирные кислоты	Свиной жир	Подсолнечное масло	Смесь
Насыщенные	36 · 30/100 = 10,8	14 · 70/100 = 9,8	10,8 + 9,8 = 20,6
Ненасыщенные	64 · 30/100 = 19,2	86 · 70/100 = 60,2	19,2 + 60,2 = 79,4
Итого	30,0	70,0	100,0

Теоретическое содержание *B* (%) триглицеридов будет:

тринасыщенных	$20 \cdot 6^3/10^4 = 0{,}9$;
динасыщенных	$3 \cdot 20{,}6^2 \cdot 79{,}4/10^4 = 10{,}1$;
мононасыщенных	$3 \cdot 20{,}6 \cdot 79 \cdot 4^2/10^4 = 39{,}0$;
триненасыщенных	$79 \cdot 4^3/10^4 = 50{,}0$
Всего	100,0

Для расчета ожидаемой температуры плавления переэтерифицированного жира используют экспериментально установленную зависимость между температурой плавления и процентным содержанием насыщенных жирных кислот в жирах

$$t = 0{,}97n - 7,$$

где t — температура плавления, °С; n — содержание ненасыщенных жирных кислот в жире с числом углеродных атомов в цепи более 12 (определяют по составу жирных кислот).

Для жиров, содержащих жирные кислоты с числом углеродных атомов в цепи менее 12, подобная зависимость не установлена.

5.7. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 21. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ФАКТОРОВ НА КАЧЕСТВЕННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПЕРЕЭТЕРИФИЦИРОВАННЫХ ЖИРОВ

Цель работы: определение зависимости температуры плавления и твердости переэтерифицированного жира от времени переэтерификации и количественного соотношения твердых и жидких жиров.

Технологические параметры устанавливает преподаватель, ведущий занятия.

Реактивы: этилат натрия; 10 %-ный раствор соляной кислоты; метиловый оранжевый.

Химическая посуда и приборы: химический стакан вместимостью 200 см³; мешалка; электроплитка; делительная воронка на 500 см³.

Техника выполнения. В стакан отвешивают 100 г смеси с точностью 0,01 г, состоящей из твердых и жидких жиров, определяют температуру плавления ее и нагревают для высушивания при температуре 105–110 °С в течение 1 ч при интенсивном перемешивании мешалкой (частота вращения 1,5–2,0 $с^{-1}$). Затем содержимое стакана охлаждают до температуры переэтерификации (80–90 °С). Не прекращая перемешивания, в стакан вводят катализатор (этилат натрия) в количестве 0,10–1,15 % (в пересчете на металл) в виде 10 %-ной масляной суспензии и перемешивают еще заданное время при той же температуре. Реакционную смесь помещают в делительную воронку и промывают 100 см³ горячего (90–95 °С) 10 %-ного раствора соляной кислоты для разрушения катализатора, а затем горячей водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Переэтерифицированный жир отфильтровывают через двойной бумажный фильтр и определяют температуру плавления и твердость. Температуру плавления переэтерифицированного жира сравнивают с расчетной.

Полученные данные используют для построения графической зависимости температуры плавления и твердости переэтерифицированного жира от времени переэтерификации и количественного соотношения твердых и жидких жиров.

6 глава

ПРОИЗВОДСТВО ГЛИЦЕРИНА

Глицерин и жирные кислоты из жирового сырья в основном получают на мыловаренных предприятиях.

Сырьем для производства глицерина и жирных кислот являются натуральные и гидрированные растительные и животные жиры.

Глицерин и жирные кислоты получают безреактивным способом гидролиза жиров.

6.1. ТЕХНОХИМИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ПРОИЗВОДСТВА ГЛИЦЕРИНА И ЖИРНЫХ КИСЛОТ

При гидролизе жиров непрерывно контролируют и регулируют температуру и давление в аппаратах и периодически определяют глубину гидролиза жира.

При очистке глицериновых вод контролируют и регулируют температуру процессов обработки (центрифугирования, нейтрализации, фильтрования, адсорбционной и ионитной очистки), концентрацию реагентов в их растворах, а также в глицериновой воде.

При выпаривании глицериновых вод контролируют и регулируют температуру и давление в аппаратах, температуру охлаждающей воды, поступающей в конденсаторы вакуумной системы и отходящей из них, давление греющего и эжектирующего пара, концентрацию готового глицерина по его плотности. Сырой глицерин контролируют по всем показателям согласно стандарту.

При дистилляции сырого глицерина контролируют и регулируют:

температуру и давление греющего агента (пары воды и ВОТ), подаваемого в подогреватель глицерина, пароперегреватель и дистилляционный куб;

температуру и давление пара, подаваемого в концентраторы и эжекторы вакуумной системы;

температуру и давление дистиллирующего пара до и после пароперегревателя;

температуру сырого глицерина до подогревателя, после него и в кубе;

температуру и концентрацию дистиллированного глицерина в концентраторах и сборниках глицерина;

температуру охлаждающей воды;

концентрацию глицерина в глицериновых растворах, образующихся в поверхностных водяных конденсаторах;

массовую долю глицерина в кубовом остатке после дистилляции глицерина (гудроне);

качество готового глицерина согласно стандарту.

6.2. МЕТОДИКИ АНАЛИЗОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ГЛИЦЕРИНА И ЖИРНЫХ КИСЛОТ

6.2.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛУБИНЫ ГИДРОЛИЗА ЖИРА

Показатель глубины гидролиза служит для контроля за ходом процесса гидролиза; он представляет собой процентное содержание свободных жирных кислот в гидролизованном жире.

Принцип метода. Метод основан на титровании пробы промытого и высушенного гидролизованного жира раствором гидроксида щелочного металла в присутствии индикатора фенолфталеина.

Реактивы: нейтрализованная смесь диэтилового эфира и 96 %-ного этилового спирта (2:1); 1 %-ный спиртовой раствор фенолфталеина; 0,5 или 1 м. спиртовой раствор гидроксида калия или натрия.

Химическая посуда и приборы: плоскодонная широкогорлая колба вместимостью 100 см³.

Техника выполнения. На технических весах отвешивают 2–3 г гидролизованного жира, освобожденного от воды, глицерина, и растворяют в 50 см³ нейтрализованной смеси диэтилового эфира и этилового спирта, добавляют несколько капель фенолфталеина и титруют раствором гидроксида калия до не исчезающей в течение 1 мин слаборозовой окраски раствора.

Глубину гидролиза X (в % олеиновой кислоты) рассчитывают по формуле

$$X = VTK / m,$$

где V – количество раствора КОН, израсходованное на титрование пробы, см³; T – титр раствора КОН в пересчете на олеиновую кислоту, равный 14,1 при титровании 0,5 м. раствором и 28,2 при титровании 1 м. раствором КОН, г/см³; K – поправка к титру раствора КОН; m – масса пробы исследуемого жира, г.

6.2.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕАКЦИИ ГЛИЦЕРИНА

Принцип метода. Метод заключается в определении расхода кислоты или гидроксида щелочного металла, необходимого для нейтрализации 50 см³ раствора глицерина в присутствии фенолфталеина.

Реактивы: 0,1 м. раствора соляной кислоты; 0,1 м. раствор гидроксида калия; 1 %-ный спиртовой раствор фенолфталеина.

Химическая посуда и приборы: пипетка на 50 см³; плоскодонная колба вместимостью 250 см³, микробюретка на 2 см³.

Техника выполнения. Отбирают пипеткой 50 см³ глицерина, помещают в колбу, добавляют 100 см³ свежепрокипяченной дистиллированной воды и 0,5 см³ фенолфталеина. Затем титруют из микробюретки 0,1 м. раствором кислоты, если раствор окрашен, или гидроксида калия, если раствор бесцветен, до соответственно исчезновения или появления розовой окраски. Количество кубических сантиметров 0,1 м. раствора служит мерой кислотности или щелочности глицерина.

6.2.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ (ПАВ)

Содержание ПАВ определяют в сыром глицерине, передаваемом на дистилляцию. Этот показатель характеризует содержание в глицерине солей слабых кислот и сильных оснований (в основном ПАВ), присутствие которых затрудняет процесс дистилляции и ухудшает качество сырого и дистиллированного глицерина. Содержание ПАВ выражают в кубических сантиметрах 0,1 м. раствора соляной кислоты, расходуемого на обработку 5 г глицерина.

Принцип метода. Метод основан на титровании пробы глицерина соляной кислотой при комнатной температуре в присутствии фенолфталеина, а затем при температуре 80 °С с метиловым оранжевым. В первом случае оттитровываются гидроксиды металлов, во втором – сумма гидроксидов металлов и солей.

Реактивы: 0,1 м. раствор соляной кислоты; 1 %-ный спиртовой раствор фенолфталеина; 1 %-ный раствор метилового оранжевого.

Химическая посуда и приборы: плоскодонная колба вместимостью 250 см³; цилиндр измерительный на 100 см³; термометр.

Техника выполнения. В колбу отвешивают на технических весах около 5 г глицерина, разбавляют 95 см³ дистиллированной воды и титруют 0,1 м. раствором соляной кислоты при комнатной температуре в присутствии фенолфталеина (замечают расход кислоты $V_{щел}$). Затем нейтрализованный раствор глицерина подогревают на водяной бане до температуры 80 °С, добавляют 2–3 капли метилового оранжевого и продолжают титрование той же кислотой до розовой окраски раствора, фиксируя расход кислоты $V_{общ}$.

Содержание ПАВ $V_{пав}$ (в см³ 0,1 м. раствора соляной кислоты) вычисляют по формуле

$$V_{пав} = V_{общ} - (V_{щел} + 0{,}2),$$

где 0,2 – поправка, учитывающая увеличение щелочности раствора в результате гидролиза солей при повышении температуры до 80 °С.

За окончательный результат принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,1 см³.

6.2.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ГЛИЦЕРИНА В РАСТВОРЕ

Относительное содержание, или массовую долю, глицерина в растворах любой концентрации можно определить по относительной плотности растворов, показателю преломления их и более точно химическими (биохроматным или йоднокислотным) методами.

В производственной практике для текущего контроля обычно применяют два первых способа.

Определение массовой доли глицерина с помощью пикнометра

Принцип метода. Относительную плотность глицерина или его растворов находят при строго определенной температуре, пересчитывают величину плотности на табличную температуру и там же устанавливают относительное содержание глицерина. Этот метод применяется в основном для анализа готовой продукции.

Реактивы: диэтиловый эфир; этиловый спирт.

Химическая посуда и приборы: пикнометр вместимостью 50 см³; термометр; водяной термостат.

Техника выполнения. Тщательно очищенный пикнометр высушивают в сушильном шкафу, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах. Наполняют свежепрокипяченной и охлажденной до 15,5; 20 или 25 °С дистиллированной водой, выдерживают в водяном термостате в течение 30 мин при соответственно 15,5; 20 или 25 °С и после этого корректируют заполнение пикнометра. Пикнометр вынимают, тщательно вытирают и быстро взвешивают на аналитических весах.

Пикнометр освобождают от воды, промывают спиртом, эфиром и сушат в сушильном шкафу, затем заполняют исследуемым раствором глицерина, обеспечивая полное удаление из него пузырьков воздуха, и выполняют все операции, как и при взвешивании воды.

Плотность раствора глицерина ρ_t^t при температуре t вычисляют по формуле

$$\rho_t^t = m / m_1,$$

где m и m_1 — соответственно масса глицерина и воды в одном и том же пикнометре при принятой температуре.

Расхождение между параллельными определениями относительной плотности не должно превышать 0,0008.

По величине относительной плотности по табл. 2 приложения находят массовую долю глицерина в растворе в процентах.

Определение массовой доли глицерина по показателю преломления

Метод определения массовой доли глицерина по показателю преломления применяется в основном при контроле промежуточных продуктов.

Массовую долю глицерина в готовом продукте по показателю преломления определяют, как правило, в дистиллированном глицерине и его растворах, так как в сыром глицерине содержится значительное количество примесей, существенно влияющих на показатель преломления, а корреляционные коэффициенты учета этого влияния не установлены.

Принцип метода. Метод основан на определении показателя преломления раствора при определенной температуре и установлении величины массовой доли глицерина по табл. 3 приложения.

Реактив: петролейный эфир.

Химическая посуда и приборы: рефрактометр типа РДУ или РУЛ.

Техника выполнения. Пробы анализируемого раствора хорошо перемешивают и фильтруют. Через рубашки в оправах призм рефрактометра медленно пропускают поток воды строго определенной температуры. После установления требуемой температуры отодвигают нижнюю призму от верхней. Призмы тщательно вытирают сначала ватой, смоченной петролейным эфиром, затем сухой мягкой льняной тканью.

На нижнюю призму рефрактометра стеклянной палочкой, не касаясь ее, наносят несколько капель испытываемого раствора. Нижнюю призму придвигают к верхней, закрепляют ее при помощи запора и ставят зеркало и окуляр так, чтобы в поле зрения было отчетливо видно пересечение нитей. Производят медленно движение алидады до тех пор, пока граница затемненной части поля зрения не приблизится к месту пересечения нитей.

Вращением маховика компенсатора дисперсии устанавливают резкую границу между темной и светлой частями поля зрения, которую подводят точно в точку пересечения нитей, после чего отсчитывают по шкале прибора показатель преломления с помощью лупы. Отсчет делают два-три раза с точностью до 0,0002 через 5 мин с момента установления определенной температуры и находят среднее значение полученных величин.

По среднему значению показателя преломления находят в табл. 3 приложения массовую долю глицерина в исследуемом растворе.

По окончании определения раствор удаляют с поверхности призм, призмы протирают сначала ватой, смоченной эфиром, а затем сухой мягкой льняной тканью.

Определение массовой доли глицерина бихроматным методом

Принцип метода. Метод основан на окислении глицерина бихроматом калия до диоксида углерода и воды по уравнению реакции

$$3C_3H_8O_3 + 7K_2Cr_2O_7 + 28H_2SO_4 \rightleftarrows 7K_2SO_4 + 7Cr_2(SO_4)_3 + 9CO_2 + 40H_2O.$$

Количество избыточно вводимого бихромата калия определяют титрованием тиосульфатом натрия после добавления к раствору йодида калия.

Реакции при этом протекают по уравнениям

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl + 6KJ \rightleftarrows 8KCl + 2CrCl_3 + 7H_2O + 3J_2;$$

$$3J_2 + 6Na_2S_2O_3 \rightleftarrows 6NaJ + 3Na_2S_4O_6.$$

Реактивы: 5 %-ный раствор уксусной кислоты; 5 %-ный раствор карбоната натрия; концентрированная серная кислота; 20 %-ный раствор соляной кислоты; 10 %-ный раствор йодида калия; 0,05 м. раствор тиосульфата натрия; 1 %-ный раствор крахмала; 5 %-ная серная кислота; бихромат калия; ацетат свинца; глет PbO.

Реактив 1 – раствор гидроксоацетата свинца; реактив 2 – раствор бихромата калия.

Химическая посуда и приборы: мерные колбы вместимостью 250 и 500 см³; пипетки на 25 и 50 см³; конические колбы вместимостью 250 см³ и 1 л; баня водяная; бюретка на 25 см³; химическая воронка диаметром 3 см или часовое стекло.

Техника выполнения. В мерную колбу вместимостью 250 см³ на аналитических весах отвешивают пробу продукта, содержащую около 2 г глицерина, и разбавляют в 2–3 раза дистиллированной водой.

Если раствор имеет щелочную реакцию (см. с. 98), то его сначала подкисляют уксусной кислотой и по прекращении возможного выделения газа подщелачивают до едва заметной щелочной реакции. Если же раствор имеет кислую реакцию, то его подщелачивают раствором карбоната натрия до слабощелочной реакции. Количество добавляемого для нейтрализации раствора кислоты или гидроксида щелочного металла определяют в отдельной пробе.

В нейтрализованный раствор осторожно приливают реактив 1 до прекращения выделения осадка при очередном добавлении реактива, доливают дистиллированную воду до метки и сверх того еще до 0,15 см³ воды на каждые 10 см³ введенного в колбу реактива 1. Содержимое колбы тщательно перемешивают и по истечении 10 мин фильтруют через сухой бумажный фильтр. Первые (мутные) порции фильтрата возвращают в мерную колбу. Из прозрачного фильтрата отбирают пипеткой 25 см³ раствора, переносят его в коническую колбу вместимостью 250 см³, прибавляют последовательно несколько капель разбавленной серной кислоты (для осаждения растворенного свинца), 25 см³ реактива 2 и 50 см³ серной кислоты (плотность 1230 кг/м³).

Горлышко колбы закрывают опрокинутым стаканчиком, маленькой химической воронкой или часовым стеклом, помещают ее в кипящую водяную баню на 2 ч, после чего содержимое охлаждают, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают.

Для определения избытка окислителя в растворе в колбу вместимостью 1 л наливают 20 см³ 10 %-ного раствора йодида калия, 20 см³ 20 %-ного раствора соляной кислоты и 50 см³ отмеренного пипеткой окисленного разбавленного раствора. После перемешивания содержимого в течение 3–5 мин в него добавляют воду до общего объема жидкости около 500 см³ и титруют выделившийся йод 0,1 м. раствором тиосульфата натрия до соломенно-желтой окраски раствора, после чего вводят в систему 1 %-ный раствор крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски.

Параллельно проводят контрольный опыт с выполнением всех операций от начала и до конца, исключая введение в систему раствора глицерина.

Массовую долю глицерина Γ (в %) вычисляют по формуле

$$\Gamma = 0{,}00065757\,(V - V_1)\,K \cdot 100 \cdot 100 / m = 6{,}5757\,(V - V_1)\,K / m,$$

где 0,00065757 — количество глицерина, соответствующее 1 см³ 0,05 м. раствора тиосульфата натрия, г; V и V_1 — количество 0,05 м. раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование соответственно в контрольном и рабочем опытах, см³; K — поправка к титру 0,05 м. раствора тиосульфата натрия; m — масса пробы глицерина, г.

Расхождение между параллельными определениями не должно превышать 0,4 %.

Приготовление реактивов. Реактив 1. Раствор гидроксоацетата свинца получают, смешивая 1 л 10 %-ного раствора ацетата свинца со 100 г глета (PbO), кипятя смесь в колбе с обратным холодильником не менее 1 ч и фильтруя ее через бумажный фильтр в горячем состоянии. При хранении раствора исключают доступ к нему углекислоты.

Реактив 2. В колбу или чашку на 250 см³ на технических весах отвешивают 75 г бихромата калия, добавляют к нему 150 см³ серной кислоты (плотность 1840 кг/м³), количественно переносят смесь в мерную колбу на 1 л, добавляют осторожно дистиллированную воду до метки и смесь тщательно перемешивают.

6.2.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ЗОЛЫ

Массовая доля золы косвенно характеризует наличие в глицерине минеральных и минералорганических примесей.

Принцип метода. Метод основан на последовательном удалении из продукта воды и глицерина, озолении нелетучего остатка и прокаливании золы.

Химическая посуда и приборы: фарфоровый тигель № 4; печь муфельная; электроплитка.

Техника выполнения. На аналитических весах в фарфоровый или платиновый тигель берут пробу глицерина III сорта около 0,5 г, II сорта 2,5 г, I сорта около 15 г и дистиллированного около 40 г. Глицерин осторожно упаривают, нагревая медленно для предотвращения улетучивания хлористых соединений и образования сульфидов. После прекращения выделения паров глицерина тигель накрывают крышкой или беззольным фильтром и нагревание усиливают до озоления содержимого тигля, а затем прокаливают при слабо-красном калении в муфеле до постоянной массы. Первое взвешивание производят через 1,5–2 ч, последующие через 30 мин. Расхождение между параллельными взвешиваниями не должно превышать 0,0002 г.

Массовую долю золы X (в %) рассчитывают по формуле

$$X = m_1 \cdot 100 / m,$$

где m_1 — масса остатка после прокаливания, г; m — масса пробы исследуемого глицерина, г.

6.2.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ НЕЛЕТУЧЕГО ОРГАНИЧЕСКОГО ОСТАТКА

Принцип метода. Величину показателя получают как разность между массовой долей общего остатка после отгонки из анализируе-

мого продукта воды, глицерина и других летучих веществ при строго определенных условиях и массовой долей золы.

Реактивы: 0,1 м. раствор соляной кислоты; 0,1 м. раствор гидроксида натрия (калия).

Химическая посуда и приборы: колба мерная вместимостью 100 см³; пипетка на 10 см³; сушильный шкаф; эксикатор.

Техника выполнения. На аналитических весах отвешивают сырого глицерина III сорта около 3 г, II сорта около 10 г, I сорта около 20 г и помещают в мерную колбу. Растворяют в дистиллированной воде, нейтрализуют 0,1 м. раствором гидроксида натрия (калия) или соляной кислоты в зависимости от ранее установленной реакции среды и доводят водой до 100 см³. Отбирают пипеткой 10 см³ раствора и помещают его на взвешенное часовое стекло.

При анализе дистиллированного глицерина отвешивают сразу 10 г на взвешенное часовое стекло, добавляют 3–5 см³ дистиллированной воды и нейтрализуют.

Часовое стекло с раствором глицерина помещают на асбестовой пластинке в сушильный шкаф, нагревают до 105–110 °С и интенсивно в течение 1 ч повышают температуру до 170–180 °С. При этой температуре выдерживают продукт до полного испарения глицерина. Остаток на часовом стекле охлаждают в эксикаторе, растворяют его в 0,5–1,0 см³ дистиллированной воды и испаряют воду с глицерином при 105 °С, а затем в течение 1 ч при 170–180 °С. Операции, начиная с охлаждения остатка, повторяют дважды, затем остаток охлаждают в эксикаторе, взвешивают и повторяют растворение и упаривание, пока убыль массы за 1 ч нагревания будет не более 0,0015 г.

Массовую долю общего остатка X_1 (в %) в сыром глицерине всех сортов рассчитывают по формуле

$$X_1 = m_1 \cdot 10 \cdot 100 / m,$$

где m_1 и m – масса соответственно общего остатка и пробы анализируемого глицерина, г.

В дистиллированном глицерине массовую долю остатка вычисляют по формуле

$$X_1 = m_1 \cdot 100 / m.$$

Массовую долю нелетучего органического остатка X_2 (в %) рассчитывают по формуле

$$X_2 = X_1 - X,$$

где X – массовая доля золы в глицерине, %.

6.2.7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ОМЫЛЕНИЯ

Коэффициент омыления косвенно выражает содержание кислот и эфиров в анализируемом продукте.

Принцип метода. Метод основан на определении расхода гидрок-

сида щелочного металла на омыление глицеридов и жирных кислот, содержащихся в глицерине.

Реактивы: 0,1 м. раствор соляной кислоты; 0,1 м. раствор гидроксида калия; 1 %-ный спиртовой раствор фенолфталеина.

Химическая посуда и приборы: пипетка на 50 см³; колба плоскодонная вместимостью 250 см³; баня водяная.

Техника выполнения. 50 см³ глицерина помещают в колбу, разбавляют равным объемом дистиллированной воды, нейтрализуют 0,1 м. раствором гидроксида калия или кислоты (соответственно с реакцией среды), прибавляют 10 см³ 0,1 м. раствора гидроксида калия и нагревают в течение 15 мин на кипящей водяной бане без погружения в воду. Раствор охлаждают под струей холодной воды, добавляют фенолфталеин и титруют 0,1 м. раствором соляной кислоты до обесцвечивания раствора.

Параллельно проводят контрольный опыт в одинаковых условиях, но без прибавления глицерина.

Коэффициент омыления X (в мг КОН на 1 г глицерина) вычисляют по формуле

$$X = 5{,}61\,(V - V_1)\,K / m,$$

где 5,61 – титр 0,1 м. раствора гидроксида калия, мг/см³; V и V_1 – количество 0,1 м. раствора соляной кислоты, пошедшее на титрование соответственно в контрольном и рабочем опытах, см³; K – поправка к титру 0,1 м. раствора соляной кислоты; m – масса пробы исследуемого глицерина, г.

6.3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 22. АНАЛИЗ ГЛИЦЕРИНА

Цель работы: определение качественных показателей глицерина.

Техника выполнения. Пробу глицерина для анализа и образца отбирают после тщательного перемешивания. В пробе согласно заданию определяют реакцию среды, массовую долю глицерина, золы и нелетучего органического остатка, коэффициент омыления.

Сравнивая полученные показатели качества со стандартными, делают заключение о виде и сортности анализируемого глицерина.

6.4. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 23. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ (ОТБЕЛКИ) ГЛИЦЕРИНА

Сорбционную очистку применяют обычно при производстве высшего и первого сортов дистиллированного глицерина с целью улучшения цвета, а также снижения массовой доли нелетучего органического остатка и золы. Для отбелки глицерина используют активный уголь.

Цель работы: определение величины изменения показателей качества глицерина в зависимости от марки и количества сорбента,

давления, температуры и продолжительности процесса, вида (сорта) и концентрации глицерина.

Преподаватель, ведущий лабораторные занятия, определяет, какие факторы и в каких пределах должен исследовать каждый студент.

Реактив: исследуемый сорбент.

Химическая посуда и приборы: установка, изображенная на рис. 10, химический стакан вместимостью 500 см^3, центрифуга.

Техника выполнения. В круглодонную колбу *1* (см. рис. 10) помещают около 200 г исследуемого глицерина. В дозатор *6* вводят сорбент в заданном количестве. Установку подключают к вакууму (открыт кран *4*), включают магнитную мешалку *10*, перемешивают и подогревают до заданной температуры. Затем временно отключают установку от вакуума (закрыт кран *4*) и, открыв кран *7*, вводят сорбент в глицерин. Кран *7* закрывают и вновь подключают колбу *1* к вакууму (кран *4*).

По истечении заданного времени контактирования глицерин быстро (во всех опытах за одинаковое время) фильтруют или центрифугируют и анализируют.

Полученные данные используют для построения графических зависимостей показателей качества глицерина от марки и количества сорбента, продолжительности, температуры, давления и других факторов.

7 глава

ПРОИЗВОДСТВО ХОЗЯЙСТВЕННОГО И ТУАЛЕТНОГО МЫЛА

Мыловаренные заводы производят в основном хозяйственное, туалетное и реже специальное мыло в кусковом, порошкообразном, пастообразном и жидком виде, а также стиральные порошки.

Производство твердого мыла последовательно осуществляют в два этапа: приготовление концентрированного водного раствора мыла (мыльного клея, ядра, или основы, для туалетного мыла); придание этой массе товарной формы (так называемая механическая обработка).

7.1. ТЕХНОХИМИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ МЫЛОВАРЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

При производстве мыла осуществляют технохимический контроль качества поступающего сырья, промежуточных продуктов и готового мыла, а также контроль и регулирование технологических параметров ведения процессов варки и обработки мыла.

При варке мыла контролируют концентрацию и температуру растворов гидроксида натрия и карбоната натрия, температуру поступающего на мыловарение жирового сырья.

В мыльной массе в конце карбонатного омыления определяют содержание свободных жирных кислот и свободного карбоната натрия; в мыльном клее контролируют содержание жирных кислот, свободного карбоната натрия, свободного гидроксида натрия, а также титр мыла.

При косвенном методе варки мыла в мыльном клее в конце шлифования определяют содержание жирных кислот, свободного карбоната натрия, свободного гидроксида натрия и титр. В мыльной основе (ядре) контролируют содержание жирных кислот, свободных гидроксида натрия, карбоната натрия и хлорида натрия.

При высушивании мыла под вакуумом контролируют и регулируют температуру мыльной основы, подаваемой в вакуум-сушильную камеру; остаточное давление в камере; температуру воды, вытекающей из барометрического конденсатора; температуру воды, вытекающей из рубашки шнек-пресса и из рубашки конической головки.

В куске мыла определяют содержание жирных кислот, свободного гидроксида натрия, свободного карбоната натрия, хлорида натрия, качественное число, температуру застывания жирных кислот (титр мыла).

7.2. МЕТОДИКИ АНАЛИЗОВ МЫЛОВАРЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

7.2.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ЖИРНЫХ, СМОЛЯНЫХ И НЕФТЯНЫХ КИСЛОТ В МЫЛЕ

Различают относительное содержание жирных кислот в мыле в процентах и абсолютное содержание их в куске мыла номинальной массы (качественное число в граммах, К. ч.).

Первый показатель служит для выявления степени готовности как промежуточных, так и конечных продуктов производства мыла, второй, не изменяющийся в процессе высыхания или увлажнения мыла, – для определения товарной полноценности продукта.

В производственной практике существуют стандартный метод и большое число ускоренных и специальных методов определения относительной массовой доли жирных кислот.

7.2.1.1. Стандартный метод

Этот метод применяется обязательно при анализе готовой продукции.

Принцип метода. Метод основан на разложении водного раствора мыла минеральной кислотой, экстракции диэтиловым эфиром выделившихся жирных, смоляных, нефтяных кислот и неомыляемых

веществ, оттитровывании кислот гидроксидом щелочного металла, отгонке эфира, спирта и высушивании остатка до постоянной массы.

Реактивы: метиловый оранжевый; 20 %-ный раствор соляной или серной кислоты; диэтиловый эфир; 10 %-ный раствор хлорида натрия; безводный сульфат натрия; нейтрализованный этиловый спирт; 0,5 м. спиртовой раствор гидроксида натрия; фенолфталеин.

Химическая посуда и приборы: конические колбы вместимостью 250 см³; делительные воронки на 500 см³; водяная баня.

Техника выполнения. Пробу мыла около 5 г отвешивают с точностью до 0,001 г в колбу и растворяют в 60 см³ нагретой до кипения дистиллированной воды.

Раствор охлаждают до 35–40 °С, переносят в делительную воронку № 1 и добавляют в него 5 капель метилового оранжевого и 20 %-ную соляную или серную кислоту до появления неисчезающего розового окрашивания водного слоя. Содержимое воронки перемешивают круговым вращением и после охлаждения добавляют 50 мл диэтилового эфира.

Колбу, в которой растворяли мыло, смывают 2 раза дистиллированной водой (по 25 см³), один раз 20 %-ным раствором соляной или серной кислоты (5 см³) и затем диэтиловым эфиром (25 см³).

Воду, кислоту и эфир сливают в делительную воронку № 1.

Содержимое воронки слегка перемешивают круговым вращением, дают кислому водному слою отстояться и затем сливают в делительную воронку № 2, в которой его вторично обрабатывают 30 см³ диэтилового эфира. Отстоявшийся в делительной воронке № 2 водный слой переносят в делительную воронку № 3, а эфирную вытяжку из воронки № 2 переносят в воронку № 1.

Водный слой в воронке № 3 экстрагируют в третий раз 25 см³ диэтилового эфира, отстоявшийся водный слой удаляют, а эфирную вытяжку из нее переносят в делительную воронку № 1.

Делительную воронку № 2 ополаскивают эфиром и сливают его в воронку № 1. Эфирные вытяжки жирных кислот трижды промывают в делительной воронке № 1 10 %-ным раствором хлорида натрия, беря на каждую промывку по 30 см³ раствора (до нейтральной реакции промывной воды по метиловому оранжевому). Затем эфирные вытяжки фильтруют во взвешенную колбу через бумажный фильтр, на который помещают примерно 5 г безводного сульфата натрия. Делительную воронку № 1, фильтр и осадок на нем промывают эфиром. Отгоняют почти весь эфир из экстракта при слабом нагревании и растворяют остаток в 30–40 см³ этилового спирта, предварительно нейтрализованного 0,5 м. спиртовым раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина. Оттитровывают спиртовой раствор жирных кислот 0,5 м. раствором гидроксида натрия в присутствии 2–3 капель раствора фенолфталеина и отгоняют спирт на кипящей водяной бане. Колбу помещают в сушильный шкаф и высушивают при 120 °С до постоянной массы. Первое взвешивание производят после 2 ч сушки, последующие – через каждый час. Взвешивание проводят с точностью до

0,0002 г. Высушивание остатка считают законченным, если разница между двумя последующими взвешиваниями будет не более 0,002 г.

Массовую долю жирных кислот *ЖК* (в %) вычисляют по формуле

$$ЖК = (m_1 - VK \cdot 0{,}022/2)\,100 / m = (m_1 - VK \cdot 0{,}011)\,100 / m,$$

где m_1 – масса остатка после высушивания, г; V – количество 0,5 м. спиртового раствора NaOH, пошедшего на титрование раствора жирных кислот, см³; K – поправка к титру 0,5 м. спиртового раствора NaOH; 0,022/2 – разность между атомными массами натрия и водорода, эквивалентная 1 см³ точно 0,5 м. спиртового раствора NaOH; m – масса исходной пробы мыла, г.

Расхождение между двумя параллельными определениями не должно превышать 0,3 %.

Качественное число К. ч. (в г) вычисляют по формуле

$$К.\ ч. = ЖК \cdot m_2 / 100,$$

где *ЖК* – содержание жирных кислот, %; m_2 – средняя масса куска мыла, г.

Массовую долю жирных кислот в пересчете на номинальную (указанную на куске) массу куска мыла $ЖК_0$ (в %) рассчитывают по формуле

$$ЖК_0 = m_2 \cdot ЖК / m_0,$$

где m_2 – средняя масса куска мыла, г; *ЖК* – содержание жирных кислот, %; m_0 – номинальная масса куска мыла, г.

7.2.1.2. Ускоренный объемный метод

Принцип метода. Метод основан на разложении водного раствора мыла минеральной кислотой, экстракции выделившихся жирных кислот и неомыляемых веществ диэтиловым эфиром и оттитровывании жирных кислот гидроксидом щелочного металла.

Реактивы: 20 %-ный раствор серной кислоты; диэтиловый эфир; насыщенный раствор хлорида натрия; метиловый оранжевый; 96 %-ный этиловый спирт; 0,5 м. раствор гидроксида натрия; фенолфталеин.

Химическая посуда и приборы: конические колбы вместимостью 250 см³; баня водяная; делительная воронка на 500 см³.

Техника выполнения. Пробу мыла около 5 г отвешивают с точностью до 0,01 г в колбу, растворяют горячей водой и разлагают серной кислотой (проба по метиловому оранжевому). Растворение и разложение производят на кипящей водяной бане. Смесь охлаждают и переносят в делительную воронку. Колбу ополаскивают несколько раз диэтиловым эфиром (не менее 30 см³) и сливают его в воронку. Смесь тщательно перемешивают с эфиром и отстаивают в течение 2 мин. Кислый водный слой сливают, а эфирный промывают насыщенным раствором хлорида натрия до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Эфирную вытяжку сливают в колбу, отгоняют половину или одну треть эфира. Берут 20–30 см³ спирта, ополаскивают им дели-

тельную воронку и переносят в колбу с вытяжкой. Спирто-эфирный раствор кислот титруют 0,5 м. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина до не исчезающего в течение 1 мин розового окрашивания.

Массовую долю жирных кислот в мыле *ЖК* (в %) рассчитывают по формуле

$$ЖК = VK \cdot 0{,}02\,M_{ср} \cdot 100/(40\,m) = 0{,}05\,VKM_{ср}/m,$$

где V – объем 0,5 м. раствора NaOH, пошедшего на титрование жирных кислот, см^3; K – поправка к титру 0,5 м. раствора NaOH; 0,02 – титр 0,5 м. раствора NaOH, г/см^3; $M_{ср}$ – средняя молекулярная масса жирных кислот; m – масса пробы мыла, г.

7.2.1.3. Ускоренный весовой метод с применением диэтилового эфира

Принцип метода. Метод основан на разложении водного раствора мыла минеральной кислотой, экстракции выделившихся жирных кислот и неомыляемых веществ диэтиловым эфиром, отгонке эфира и высушивании остатка до постоянной массы.

Реактивы: 20–25 %-ный раствор соляной кислоты; метиловый оранжевый; диэтиловый эфир.

Химическая посуда и приборы: коническая колба вместимостью 250 см^3; делительная воронка на 500 см^3; резиновая груша.

Техника выполнения. Пробу мыла около 5 г отвешивают с точностью до 0,01 г в колбу, растворяют в горячей воде и разлагают 20–25 %-ным раствором HCl в присутствии метилового оранжевого до полного выделения жирных кислот (прозрачность жирового и водного слоев). После охлаждения до 20–25 °С содержимое колбы переносят в делительную воронку, ополаскивают колбу диэтиловым эфиром и сливают его в воронку. Туда же добавляют еще 50–70 см^3 эфира, тщательно перемешивают содержимое и отстаивают 3–4 мин. Кислый водный слой сливают, эфирному слою дают отстояться еще 1–2 мин, и если при этом вновь выделится слой воды, ее также сливают. Эфирную вытяжку переносят во взвешенную колбу, избегая попадания в нее капель кислого водного слоя. Делительную воронку дважды промывают чистым эфиром и сливают все в ту же колбу. Из вытяжек отгоняют эфир, а оставшиеся жирные кислоты сушат в сушильном шкафу при 70 °С до постоянной массы, продувая колбу через каждые 3–5 мин воздухом с помощью резиновой груши. Взвешивают через 10–15 мин.

Массовую долю жирных кислот в мыле *ЖК* (в %) рассчитывают по формуле

$$ЖК = m_1 \cdot 100/m,$$

где m_1 и m – масса соответственно выделенных жирных кислот и пробы мыла, г.

7.2.1.4. Метод высокочастотного титрования

Этот метод обеспечивает возможность определения содержания в мыле собственно жирных, смоляных и нефтяных кислот, в то время как всеми вышеприведенными методами наряду с кислотами определяют и другие эфирорастворимые компоненты мыла (неомыленный жир, кислые мыла, неомыляемые вещества в виде спиртов, альдегидов, кетонов, углеводородов и др.).

Принцип метода. Метод основан на титрометрическом определении расхода минеральной кислоты на нейтрализацию свободных гидроксида натрия, карбоната и бикарбоната натрия и разложения мыла с пересчетом расхода минеральной кислоты на жирные кислоты по условно принятой или параллельно определенной молекулярной массе последних.

Реактив: 0,1 м. водный раствор соляной кислоты.

Химическая посуда и приборы: плоскодонная колба вместимостью 100 см^3; баня водяная; мерная колба вместимостью 200 см^3; мерная пипетка на 20 см^3; прибор для высокочастотного титрования (рис. 25).

Техника выполнения. Пробу мыла 2,0–2,5 г отвешивают с точностью до 0,0002 г в колбу, добавляют 30 см^3 воды и при нагревании на водяной бане и перемешивании растворяют мыло. Раствор количественно переносят в мерную колбу на 200 см^3, добавляют воду до метки и тщательно перемешивают.

Отбирают пипеткой 20 см^3 раствора, помещают его в стакан осциллотитратора и устанавливают в ячейку прибора для высокочастотного титрования. В стакан добавляют воды столько, чтобы уровень раствора был на 5 мм выше верхнего кольцеобразного электрода.

Титрование раствора проводят 0,1 м. водным раствором соляной кислоты, снимая показания прибора после добавления из бюретки по

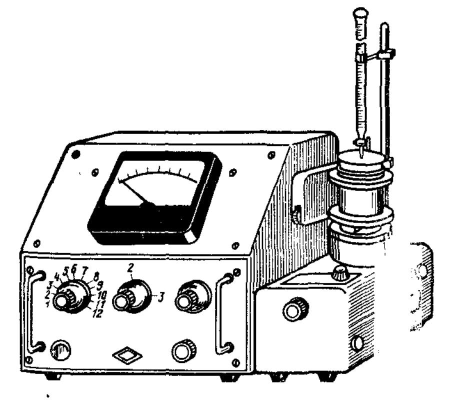


Рис. 25. Прибор для высокочастотного титрования

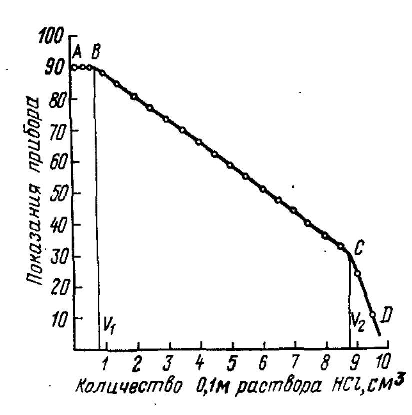


Рис. 26. Кривая высокочастотного титрования

0,5 см³ кислоты. По полученным данным строят кривые титрования (рис. 26) и устанавливают раздельно расход кислоты на нейтрализацию щелочей V_1 и на разложение мыла и нейтрализацию щелочей V_2 (суммарный).

Массовую долю жирных, смоляных и нефтяных кислот *ЖК* (в % олеиновой кислоты) рассчитывают по формуле

$$ЖК = 0{,}0282\,(V_2 - V_1)\,K \cdot 10 \cdot 100/m = 28{,}2\,(V_2 - V_1)\,K/m,$$

где 0,0282 — титр 0,1 м. раствора соляной кислоты по олеиновой кислоте, г/см³; *К* — поправка к титру кислоты; 10 — коэффициент, учитывающий, что из 200 см³ анализируемого раствора мыла на титрование взято только 20 см³; *m* — масса пробы мыла для анализа, г.

Расхождение между параллельными определениями не должны превышать 0,60 %.

7.2.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ СМЕСИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ МЫЛА

Средняя молекулярная масса служит для оценки правильности составления рецептуры и для расчета содержания жирных кислот в мыле при ускоренном объемном и титрометрическом методах анализа.

Принцип метода. Метод основан на выделении жирных кислот из мыла разложением его минеральной кислотой и титровании этих кислот раствором гидроксида щелочного металла.

Реактивы: 30 %-ный раствор серной кислоты; метиловый оранжевый; безводный сульфат натрия; 96 %-ный нейтрализованный этиловый спирт; фенолфталеин; 0,5 м. раствор гидроксида натрия или калия.

Химическая посуда и приборы: фарфоровая чашка; сифон; обогреваемая воронка; водяная баня.

Техника выполнения. Пробу мыла около 20 г растворяют в 150 см³ воды в фарфоровой чашке и разлагают приблизительно 30 %-ной серной кислотой (проба по метиловому оранжевому) при подогревании на водяной бане и перемешивании до полной прозрачности жирового и водного слоев. Кислый раствор сливают сифоном, жирные кислоты промывают горячей водой до нейтральной реакции промывных вод по метиловому оранжевому и фильтруют через бумажный фильтр при 70–75 °С в сушильном шкафу или используя обогреваемую воронку. На фильтр насыпают 3–5 г безводного сульфата натрия.

Около 2 г отфильтрованных сухих жирных кислот взвешивают с точностью до 0,0002 г, растворяют в 96 %-ном нейтрализованном этиловом спирте и титруют в присутствии фенолфталеина 0,5 м. раствором гидроксида натрия или калия до не исчезающего в течение 1 мин розового окрашивания.

Среднюю молекулярную массу жирных кислот $M_{ср}$ вычисляют по формуле

$$M_{ср} = 2000\,m/VK,$$

где 2000 — объем 0,5 м. раствора, содержащего 1 моль гидроксида щелочного металла; *m* — маса взятых на титрование жирных кислот, г; *V* — количество 0,5 м. раствора гидроксида щелочного металла, израсходованное на титрование жирных кислот, см³; *К* — поправка к титру 0,5 м. раствора гидроксида калия или натрия.

7.2.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАСТЫВАНИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ МЫЛА (ТИТРА МЫЛА)

Титр мыла, как и средняя молекулярная масса жирных кислот, косвенно характеризует правильность выбора рецептуры жирового набора мыла и зависящих от этого характеристик его качества (твердость, пластичность, растворимость, истираемость и т. п.).

Титр мыла регламентируется стандартами и колеблется в пределах от 35 до 42 °С в зависимости от вида и группы мыла.

Принцип метода. Метод основан на выделении из мыла жирных кислот и определении температуры застывания их в приборе Жукова.

Реактивы: 30 %-ный водный раствор серной кислоты; метиловый оранжевый.

Химическая посуда и приборы: фарфоровая чашка; сифон; прибор Жукова (рис. 27); воронка с обогревом.

Техника выполнения. Пробу мыла 50–60 г, содержащую не менее 30 г жирных кислот, растворяют в фарфоровой чашке в 400 см³ горячей воды и добавляют к полученному раствору мыла 25–30 см³ раствора серной кислоты (проба по метиловому оранжевому). Смесь нагревают при постоянном перемешивании до прозрачности жирового и водного слоев, кислые воды сливают сифоном. Жирные кислоты промывают горячей водой до нейтральной реакции промывных вод по метиловому оранжевому и фильтруют в прибор Жукова через бумажный фильтр в сушильном шкафу при 60–70 °С или через обогреваемую воронку при температуре 70–75 °С.

Прибор закрывают пробкой с термометром, шарик которого должен находиться в центре колбы. Прибор берут в руку так, чтобы основание его опиралось на большой палец, а термометр располагался между средним и указательным пальцами и пробка прижималась ими к прибору. Для перемешивания содержимого прибор плавно перевертывают до помутнения кислот, а затем ставят на стол и записывают показания термометра через каждые 30 с. За температуру застывания принимают температуру, полученную при охлаждении жирных

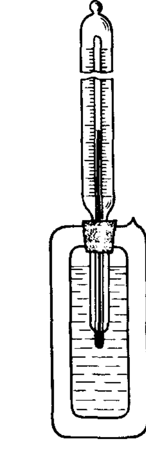


Рис. 27. Прибор Жукова

кислот, дальнейшее снижение которой временно приостанавливается вследствие выделения скрытой теплоты кристализации, или ту максимальную температуру, до которой нагреваются застывшие жирные кислоты в результате ее выделения.

Расхождение между параллельными определениями не должно превышать 0,5 °С.

7.2.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ СВОБОДНОГО ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

Массовая доля свободного гидроксида натрия служит для контроля качества промежуточных продуктов мыловаренного производства и готового мыла.

Принцип метода. Метод основан на титровании минеральной кислотой избыточного гидроксида натрия. Содержащийся в мыле избыточный карбонат натрия и само мыло во избежание взаимодействия их с минеральной кислотой превращают в нерастворимые в этиловом спирте бариевые соли в результате реакции по уравнению

$$2RCOOH + BaCl_2 \rightarrow (RCOO)_2Ba \downarrow + 2HCl.$$

Реактивы: 60 %-ный нейтрализованный этиловый спирт; 10 %-ный нейтральный водный раствор хлорида бария; 0,1 м. раствор соляной кислоты; 1 %-ный спиртовой раствор фенолфталеина.

Химическая посуда: колба с воздушным холодильником; баня водяная.

Техника выполнения. В колбу на технических весах отвешивают около 5 г мыла и прибавляют 100 см^3 60 %-ного этилового спирта, присоединяют холодильник и растворяют при нагревании на водяной бане. В прозрачный мыльный раствор добавляют 25 мл 10 %-ного нейтрального водного раствора хлорида бария и, не отделяя взвесей, горячий раствор при интенсивном перемешивании титруют 0,1 м. раствором соляной кислоты в присутствии 2–3 капель фенолфталеина до исчезновения розовой окраски.

Массовую долю свободной едкой щелочи *ЩК* (в %) вычисляют по формуле

$$ЩК = 0{,}004\ VK \cdot 100 / m = 0{,}4\ VK / m,$$

где 0,004 – титр 0,1 м. раствора соляной кислоты по NaOH, г/см^3; V – количество 0,1 м. раствора кислоты, пошедшее на титрование гидроксида натрия, см^3; – поправка к титру 0,1 м. раствора кислоты; m – масса пробы мыла, взятая на анализ, г.

Результаты вычисляют с точностью до 0,01 %. Расхождения между параллельными определениями не должны превышать 0,02 %. Массовую долю свободного гидроксида натрия в куске мыла номинальной массы $ЩК_н$ (в %) рассчитывают по формуле

$$ЩК_н = ЩК \cdot m_2 / m_н,$$

где m_2 и $m_н$ – соответственно средняя и номинальная масса кусков мыла, г.

7.2.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ СВОБОДНОГО КАРБОНАТА НАТРИЯ

Принцип метода. Метод основан на определении массовой доли суммы свободных карбоната натрия и гидроксида натрия в мыле и вычитании из нее массовой доли свободного гидроксида натрия.

Реактивы: 60 %-ный нейтрализованный по фенолфталеину этиловый спирт; 0,1 м. раствор соляной кислоты; 1 %-ный раствор фенолфталеина.

Химическая посуда и приборы: коническая колба вместимостью 250 см^3 с воздушным холодильником; баня водяная.

Техника выполнения. В колбу на технических весах отвешивают около 5 г мыла и приливают 70 см^3 60 %-ного нейтрализованного этилового спирта, присоединяют воздушный холодильник и, нагревая на водяной бане, растворяют мыло. Раствор охлаждают до комнатной температуры и титруют 0,1 м. раствором соляной кислоты в присутствии 2–3 капель фенолфталеина до исчезновения розовой окраски раствора. Содержание свободного карбоната натрия *ЩУ* (в %) вычисляют по формуле

$$ЩУ = (0{,}004\ VK \cdot 100 / m - ЩК)\, 2{,}65,$$

где 0,004 – титр 0,1 м. раствора соляной кислоты по гидроксиду натрия, г/см^3; V – количество 0,1 м. раствора соляной кислоты, израсходованное на титрование суммы щелочей, см^3; K – поправка к титру 0,1 м. раствора кислоты; m – масса пробы мыла, взятая на анализ, г; 2,65 – коэффициент пересчета гидроксида натрия на карбонат натрия (отношение молекулярных масс Na_2CO_3 и NaOH).

Результаты вычисляют с точностью до 0,01 %.

Расхождения между параллельными определениями не должны превышать 0,05 %.

Массовую долю свободного карбоната натрия в куске мыла номинальной массы $ЩУ_н$ (в %) вычисляют по формуле

$$ЩУ_н = ЩУ m_2 / m_н,$$

где *ЩУ* – содержание карбоната натрия в пробе мыла, %; m_2 и $m_н$ – соответственно средняя и номинальная масса кусков мыла, г.

7.2.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ХЛОРИДА НАТРИЯ

Содержание хлорида натрия характеризует качество мыльной массы при отсолке и шлифовке, а также готового туалетного мыла.

Принцип метода. Метод основан на титровании хлорида натрия нитратом серебра в присутствии хромата калия (K_2CrO_4) по уравнению реакции

$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow NaNO_3 + AgCl \downarrow.$$

Избыточный нитрат серебра реагирует с хроматом калия по уравнению реакции

$$2AgNO_3 + K_2CrO_4 \rightarrow Ag_2CrO_4 \downarrow + 2KNO_3.$$

Хромат серебра имеет кирпично-красную окраску.

7.2.6.1. Стандартный метод

Реактивы: 0,1 м. раствор нитрата серебра; 20 %-ный раствор нитрата магния; 0,5 м. раствор серной кислоты; фенолфталеин; индикатор хромат калия; карбонат кальция.

Химическая посуда и приборы: химический стакан вместимостью 500 см^3; плоскодонная колба на 500 см^3.

Техника выполнения. В стакан отвешивают на аналитических весах около 5 г мыла, добавляют 300 см^3 дистиллированной воды, свободной от хлоридов (проба с нитратом серебра), и растворяют, нагревая почти до кипения.

Содержимое стакана слегка охлаждают, приливают к нему для осаждения жирных кислот избыток раствора нитрата магния (обычно 25 см^3), перемешивая палочкой, дают отстояться и фильтруют. Осадок на фильтре тщательно промывают дистиллированной водой, свободной от хлоридов.

Фильтрат и промывные воды охлаждают до комнатной температуры и нейтрализуют в присутствии фенолфталеина 0,5 м. раствором серной кислоты (исчезновение розового окрашивания). Избыток кислоты не должен превышать одной капли. Затем на каждые 100 см^3 полученного раствора вводят 1 см^3 индикатора хромата калия и титруют 0,1 м. раствором натрия серебра до появления устойчивой красноватой окраски.

Одновременно проводят контрольное определение. Для этого в стакан наливают 300 см^3 дистиллированной воды, 25 см^3 раствора нитрата магния, воду в количестве, равном израсходованному на промывку осадка в рабочем опыте, и индикатор (хромат калия). Затем добавляют при помешивании палочкой небольшое количество карбоната кальция до помутнения, аналогичного наблюдавшемуся в рабочем опыте перед титрованием, и титруют 0,1 м. раствором нитрата серебра до окраски, идентичной окраске в рабочем опыте.

Массовую долю хлоридов $X (\%)$ рассчитывают по формуле

$$X = (V - V_1)\,0{,}00585\,K \cdot 100 / m = 0{,}585\,(V - V_1)\,K/m,$$

где V и V_1 – количество 0,1 м. раствора нитрата серебра, израсходованное соответственно в рабочем и контрольном опытах, см^3; 0,00585 – титр 0,1 м. раствора нитрата серебра по хлориду натрия, г/см^3; K – поправка к титру 0,1 м. раствора нитрата серебра; m – масса пробы мыла, взятая на анализ, г.

Приготовление хромата калия. 5 г хромата калия растворяют в 30 см^3 дистиллированной воды, добавляют 0,1 м. раствор нитрата серебра до образования осадка бледно-красного цвета, осадок отфильтровывают и фильтрат разбавляют дистиллированной водой до 100 см^3.

7.2.6.2. Ускоренный метод

Этот метод применяется для оперативного контроля процессов отсолки и шлифовки мыла.

Реактивы: 20 %-ный раствор нитрата магния; 0,1 м. раствор нитрата серебра; индикатор – хромат калия.

Химическая посуда: химический стакан или колба вместимостью 500 см^3; метиловый оранжевый.

Техника выполнения. Если определение содержания хлоридов совмещают с определением содержания жирных кислот, то кислую воду, полученную при разложении мыла серной кислотой, нейтрализуют гидроксидом щелочного металла, не содержащего хлоридов (индикатор – метиловый оранжевый, введенный при разложении). Нейтрализованную воду титруют 0,1 м. раствором нитрата серебра до красно-бурой окраски в присутствии хромата калия.

Если содержание жирных кислот в мыле не определяют, то на технических весах отвешивают в стакан или колбу около 5 г мыла, растворяют его в 300 см^3 предварительно нагретой до кипения дистиллированной воды, прибавляют около 25 мл 20 %-ного раствора нитрата магния и горячую нефильтрованную смесь титруют 0,1 м. раствором нитрата серебра в присутствии хромата калия до неисчезающего красно-бурого окрашивания.

Массовую долю хлорида натрия X (в %) в обоих случаях рассчитывают по формуле

$$X = V \cdot 0{,}00585\,K \cdot 100 / m = V \cdot 0{,}585\,K / m,$$

где V – количество 0,1 м. раствора нитрата серебра, пошедшее на титрование, см^3; 0,00585 – титр 0,1 м. раствора нитрата серебра по поваренной соли, г/см^3; K – поправка к титру 0,1 м. раствора нитрата серебра; m – масса пробы мыла, взятая на анализ, г.

7.2.7. МАССОВАЯ ДОЛЯ НЕОМЫЛЯЕМЫХ ВЕЩЕСТВ И НЕОМЫЛЕННОГО ЖИРА

По массовой доле неомыляемых веществ и неомыленного жира проверяют эффективность проведения отдельных операций при варке мыла и ведут контроль качества товарного продукта.

Принцип метода. Метод основан на извлечении петролейным эфиром неомыляемых веществ и неомыленного жира из водно-спиртового раствора мыла.

7.2.7.1. Определение общей массовой доли неомыляемых веществ и неомыленного жира

Реактивы: 60 %-ный этиловый спирт; петролейный эфир (температура кипения 35–40 °С); 96 %-ный этиловый спирт; фенолфталеин; безводный сульфат натрия; 0,5 м. спиртовой раствор гидроксида калия; 10 %-ный раствор соляной или серной кислоты.

Химическая посуда: коническая колба вместимостью 250 см³ с воздушным холодильником, делительная воронка на 500 см³; баня водяная.

Техника выполнения. 10–15 г мыла растворяют в 75–100 см³ 60 %-ного этилового спирта в колбе с воздушным холодильником при нагревании на водяной бане, раствор переносят в делительную воронку, ополаскивают колбу 60 %-ным спиртом, сливая в ту же воронку.

Раствор в делительной воронке сильно встряхивают с 50 см³ петролейного эфира, смесь отстаивают, нижний слой сливают в другую делительную воронку и вновь обрабатывают 50 см³ петролейного эфира, после чего нижний слой удаляют.

Соединенные эфирные вытяжки промывают в делительной воронке 60 %-ным этиловым спиртом до полного удаления следов мыла (промывная жидкость в присутствии фенолфталеина не окрашивается при разбавлении водой). Эфирный раствор фильтруют во взвешенную колбу через бумажный фильтр, на который помещают около 5 г безводного сульфата натрия. Фильтр с сульфатом натрия промывают петролейным эфиром. Эфир отгоняют на водяной бане и остаток высушивают до постоянной массы в термостате при температуре 75 °С. Высушивание прекращают, если разница между двумя взвешиваниями, проводимыми через 15 мин, не превышает 0,002 г.

Массовую долю суммы неомыляемых органических веществ и неомыленного жира X (в % к массе жирных кислот) вычисляют по формуле

$$X = m_1 \cdot 100 \cdot 100 / (m \cdot ЖК),$$

где m_1 и m – масса соответственно остатка в колбе после высушивания и пробы мыла, г; $ЖК$ – относительное содержание жирных кислот в мыле (см. с.).

Результаты вычисляют с точностью до 0,01 %. Расхождение между параллельными определениями не должно превышать 0,20 % (абс.). За окончательный результат принимают среднее арифметическое двух параллельных определений.

7.2.7.2. Определение массовой доли неомыленного жира

Реактивы: 0,5 м. спиртовой раствор гидроксида калия; 60 %-ный этиловый спирт; 10 %-ный раствор соляной или серной кислоты; метиловый оранжевый; диэтиловый эфир.

Химическая посуда: баня водяная; делительная воронка на 500 см³.

Техника выполнения. В колбу с остатком после высушивания в предыдущем анализе добавляют 25 см³ 0,5 м. спиртового раствора гидроксида калия и омыляют нейтральный жир, нагревая смесь в колбе с воздушным холодильником на кипящей бане в течение 1 ч. Затем в колбу приливают 15 см³ дистиллированной воды и 30 см³ 60 %-ного этилового спирта. Содержимое охлаждают, переносят в делительную воронку, смывают колбу 50 см³ нейтрального эфира, который также сливают в воронку, смесь сильно встряхивают, дают ей отстояться и нижний слой сливают в другую делительную воронку. Там спиртовой раствор мыла вновь экстрагируют 50 см³ эфира и после отстаивания нижний слой сливают в емкость для последующего выделения жирных кислот, а эфирные вытяжки объединяют.

Если при экстрагировании образуется эмульсия, то ее разрушают прибавлением 1–2 см³ этилового спирта.

Соединенные эфирные вытяжки промывают в делительной воронке 60 %-ным этиловым спиртом до удаления следов мыла и выбрасывают, а промывные воды объединяют со спиртовым раствором и отгоняют из них спирт. Мыло растворяют в дистиллированной воде, переносят раствор в делительную воронку и добавляют 10 %-ный раствор соляной или серной кислоты до кислой реакции по метиловому оранжевому. Кислый раствор взбалтывают с диэтиловым эфиром и действуют далее по методике выделения жирных кислот из мыла (см. с. 110).

Массовую долю неомыленного жира X_1 (в %) рассчитывают по формуле

$$X_1 = m_1 \cdot 100 \cdot 100 / (m \cdot ЖК \cdot 0{,}95),$$

где m_1 и m – масса соответственно остатка жирных кислот после высушивания и пробы мыла, взятой на анализ, г; $ЖК$ – содержание жирных кислот в мыле, установленное по методике (см. с. 110); 0,95 – доля жирных кислот в молекуле жира.

Результаты вычисляют с точностью до 0,01 %.

Расхождение между двумя параллельными определениями не должно быть больше 0,05 % (абс.). Окончательный результат получают как среднее арифметическое двух определений.

7.2.7.3. Определение массовой доли неомыляемых веществ

Массовую долю неомыляемых органических веществ X_2 (в %) вычисляют по формуле

$$X_2 = X - X_1,$$

где X – сумма неомыляемых органических веществ и неомыленного жира, %; X_1 – массовая доля неомыленного жира, %.

7.2.8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕНООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ

Этот показатель называют пенным числом, или первоначальным объемом пены. Его определяют с помощью приборов Росс-Майлса или ВНИИЖа в дистиллированной или жесткой воде при одной или нескольких температурах и концентрациях растворов с измерением объема образовавшейся пены.

Чаще всего пенообразующую способность определяют при 20 и 50 °С для концентраций активного компонента от 0,01 до 0,05 % в зависимости от качества моющего средства.

Принцип метода. Метод основан на замере объема пены, образующейся при определенном строго регламентированном воздействии на раствор моющего средства.

7.2.8.1. Определение пенообразующей способности в приборе Росс-Майлса

Реактивы: свежеприготовленные растворы моющих средств.

Химическая посуда и приборы: прибор Росс-Майлса; секундомер.

Техника выполнения. Собирают прибор по схеме, как показано на рис. 28, включают термостат *6* и после достижения заданной температуры включают насос для подачи воды в рубашку.

Пробу исследуемого моющего средства растворяют в свежепрокипяченной и охлажденной до 80 °С дистиллированной воде или в нагретой до 80 °С жесткой воде. Затем раствор охлаждают до температуры опыта и доводят водой до нужной концентрации.

Промывают стенки трубки *2* дистиллированной водой и дают ей стечь в течение 10 мин. Закрывают кран трубки *2* и наливают в нее из

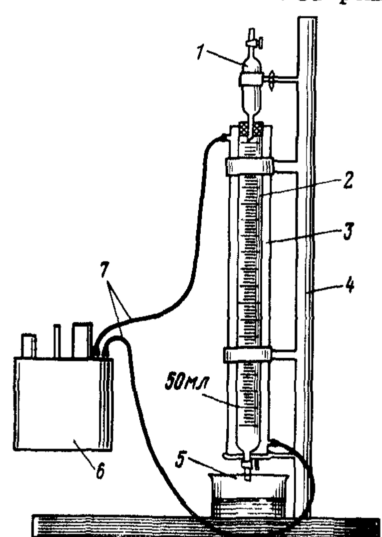


Рис. 28. Прибор Росс-Майлса для определения пенообразующей способности:

1 — пипетка; *2* — цилиндрическая градуированная трубка; *3* — водяная рубашка; *4* — штатив; *5* — емкость для слива; *6* — термостат; *7* — резиновые шланги

отдельной пипетки 50 см³ испытуемого раствора. 200 см³ испытуемого раствора набирают в пипетку *1* и устанавливают ее в штатив перпендикулярно сечению трубки *2* так, чтобы струя раствора падала вдоль оси трубки. Расстояние от отметки 50 см³ на трубке до нижнего конца пипетки (высота падения раствора) должно составлять 900 мм.

Открывают кран пипетки *1* и спускают из нее раствор. После этого немедленно включают секундомер и производят замер высоты образовавшегося в трубке *2* столба пены h_0 (в мм), а затем, если нужно, через 3 и 5 мин h_3 и h_5.

Для каждой концентрации и температуры определение проводят три раза и берут среднее значение.

Высоту столба разрушенной пены X (в % от первоначальной высоты столба) вычисляют по формуле

$$X = (h_0 - h_5)\,100 / h_0,$$

где h_0 — начальная высота столба пены, мм; h_5 — высота столба пены по истечении 5 мин, мм.

Устойчивость пены Y выражается как отношение высоты столба пены, не разрушенной через 5 мин, к первоначальной высоте столба пены

$$Y = h_5 / h_0.$$

Расхождение между определениями не должно превышать 10 мм для начальной высоты пены h_0.

7.2.8.2. Определение пенообразующей способности в приборе ВНИИЖа

Этот прибор рекомендуется использовать для массовых ориентировочных определений.

Реактивы: свежеприготовленные растворы моющих средств.

Приборы: прибор ВНИИЖа (рис. 29); секундомер.

Техника выполнения. Делительную воронку *9* промывают несколько раз водой при работе встряхивателя. Воде дают полностью стечь при открытом кране *а* и работающем встряхивателе. Кран закрывают, наливают в воронку *9* 100 см³ испытуемого раствора и закрывают ее резиновой пробкой *6*. Включают электродвигатель *2* и одновременно пускают секундомер. Через 30 с электродвигатель *2* выключают, открывают пробку *6* воронки *9* и замеряют начальный объем образующейся пены V_0, а затем объем пены через 1, 3 и 5 мин V_1, V_3, V_5.

Для каждой концентрации определение повторяют три раза и берут среднее значение.

Объем разрушенной пены X (в % от первоначального объема ее) вычисляют по формуле

$$X = (V_0 - V_5)\,100 / V_0.$$

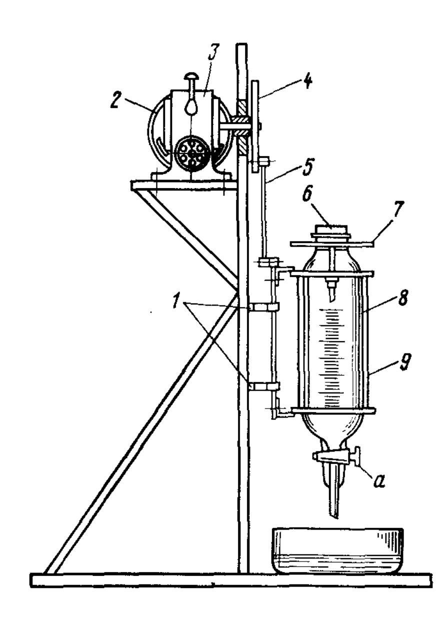


Рис. 29. Прибор ВНИИЖа для определения пенообразующей способности:

1 — направляющие планки; *2* — электродвигатель; *3* — редуктор; *4* — маховик; *5* — шатун; *6* — пробка; *7* — зажимное кольцо; *8* — гнездо для делительной воронки; *9* — делительная воронка; *а* — кран

Устойчивость пены Y выражается как отношение объема пены, разрушенной через 5 мин, к первоначальному объему пены.

$$Y = V_5 / V_0.$$

Расхождение между параллельными определениями не должно превышать 30 мл для начального объема пены V_0.

7.3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 24. АНАЛИЗ ГОТОВОГО МЫЛА

Цель работы. Определение показателей качества образцов хозяйственного и туалетного мыла.

Техника выполнения. В пробе мыла определяют массовую долю жирных кислот, смоляных и нефтяных кислот, среднюю молекулярную массу смеси жирных кислот, температуру застывания жирных кислот, выделенных из мыла (титр мыла), массовую долю свободного гидроксида натрия, свободного карбоната натрия, неомыляемых веществ и неомыленного жира.

Полученные показатели качества мыла сравнивают со стандартными.

7.4. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 25. ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЮБИЛИЗИРУЮЩЕЙ И ЭМУЛЬГИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ МЫЛ

При варке мыльного клея из нейтральных жиров часто для ускорения омыления их раствором гидроксида натрия для частичной гомогенизации системы в нее вводят мыльный раствор.

Жирно-кислотный состав мыла, концентрацию, количество и температуру его практически не регламентируют, несмотря на возможно существенное влияние этих факторов на производительность установок для варки мыла.

Цель работы: определение зависимости солюбилизирующей и эмульгирующей способности растворов мыла от содержания в них жирных кислот и свободных электролитов, а также температуры растворов.

Работа основана на определении относительного количества жира, удерживаемого раствором мыла при разных условиях.

Реактивы: рафинированное подсолнечное или хлопковое масло; говяжий жир; саломас; технический животный жир и т. п.; петролейный эфир.

Химическая посуда и приборы: плоскодонная колба с воздушным холодильником на 500 см^3; электромагнитная мешалка; масляная или глицериновая баня; ультратермостат; пипетка на 20 см^3; плоскодонная колба на 250 см^3.

Техника выполнения. В средней пробе мыла определяют относительное содержание жирных кислот, свободных гидроксида натрия и карбоната натрия. В колбу с воздушным холодильником отвешивают пробу мыла 10–25 г с точностью 0,001 г, рассчитывают количество жирных кислот, содержащихся во взятой пробе, и количество воды, которое следует добавить, чтобы получить раствор мыла принятой в исследовании концентрации.

В колбу добавляют рассчитанное количество воды, закрывают холодильником и помещают на дно масляной или глицериновой бани, установленной на электромагнитной мешалке. При перемешивании содержимое колбы нагревают до принятой в опыте температуры обретения массой гомогенности. Постоянную температуру в бане поддерживают за счет циркуляции обогревающей жидкости с помощью ультратермостата. Затем в колбу через обратный холодильник вводят жир (рафинированное подсолнечное или хлопковое масло, говяжий жир, саломас, технический животный жир и т. п.) в количестве, равном массе содержащихся в ней мыла и воды, и продолжают перемешивание при той же температуре еще 30 мин. Затем выключают электромагнитную мешалку. Смесь отстаивают в бане 1 или 2 ч. Всплывший жир снимают пипеткой во взвешенную колбу. Мыло с остатками жира охлаждают под краном и жир смывают петролейным эфиром. Эфир сливают в колбу со снятым жиром, отгоняют на водяной бане и остаток взвешивают. Взвешивают также колбу с мылом, водой и поглощенным жиром.

Солюбилизирующую и эмульгирующую способность раствора мыла X (% к массе жирных кислот в нем) рассчитывают по формулам

$$X = (m_1 - m_2)\,100 / m_3,$$

где m_1 — масса жира, введенного в мыло, г; m_2 — масса жира, снятого с мыла после отстаивания и смытого после охлаждения; m_3 — масса жирных кислот, содержащихся в исходном мыле, г,

или

$X = (m_4 - m_5 - m_6)\,100 / m_3$,

где m_4 — масса остатка жира, мыла и воды в колбе после удаления из нее всплывшего жира, г; m_5 — масса исходного мыла, г; m_6 — масса воды, добавленной в исходное мыло, г.

7.5. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 26. ОПТИМИЗАЦИЯ ЖИРНО-КИСЛОТНОГО СОСТАВА МЫЛА МЕТОДОМ ЛИНЕЙНОГО ПРОГРАММИРОВАНИЯ

Цель работы: подбор жирно-кислотного состава жирового набора мыла по заданному титру жирового набора с минимальной стоимостью.

Техника выполнения. Для проведения данной работы необходимо предварительно подобрать титры компонентов, входящих в рецептуру мыла, их стоимости и возможные изменения состава жирового набора. После сбора исходной информации эти материалы в диалоговом режиме вводятся в ЭВМ, где по программе "Рецептура" (см. приложение) проводится подбор жирового набора мыла с заданным титром и минимально возможной для этого титра себестоимостью.

Жирно-кислотный состав мыла должен отвечать ряду требований, которые можно разделить на две группы: 1 – ограничения типа равенств; 2 – ограничения типа неравенств. К ограничениям типа равенств относятся: а) сумма компонентов жирового набора должна давать 100 %; б) титр жирового набора, рассчитанный по правилу аддитивности, должен иметь определенное значение.

Таким образом, имеем два уравнения

$$\sum_{i=1}^{N} M_i = 100; \qquad (7.1)$$

$$\frac{1}{100}\sum_{i=1}^{N} M_i T_i = T_р, \qquad (7.2)$$

где M_i — массовая доля жирового компонента в наборе, %; T_i — титр жирового компонента, °С; $T_р$ — расчетный титр жирового набора, °С; N — количество компонентов жирового набора.

Ограничения типа неравенств накладывают в виде границ изменения массовой доли компонента в общей массе жирового набора, зависящих от типа мыла:

$$a_i < M_i < b_i; \quad i = 1, 2, 3, \ldots, N, \qquad (7.3)$$

где a_i — нижняя граница изменения состава i-го компонента, %; b_i — верхняя граница состава i-го компонента, %.

Учитывая, что стоимость применяемых жировых компонентов различна, можно организовать поиск такого соотношения компонентов жирового набора, чтобы при выполнении условий (7.1, 7.2, 7.3) общая стоимость жирового набора была минимальной.

Рис. 30. Параллелепипед возможных составов жирового набора для трех компонентов

Такого типа задачи решают методом линейного программирования, одна из разновидностей которого представлена в приводимой ниже программе, в которой реализован обход вершин N-мерного куба с определением возможных значений состава получаемого жирового набора.

Например, имеем три компонента жирового набора – M_1, M_2, M_3 с соответствующими ограничениями нижних (a_1, a_2, a_3) и верхних (b_1, b_2, b_3) границ. Как видно из рис. 30, множество возможных составов представляет собой параллелепипед, каждая точка которого удовлетворяет системе неравенств (7.3).

Обход восьми вершин параллелепипеда и расчет состава с учетом системы уравнений (7.2) позволяют рассчитать 24 состава. С учетом требований минимальной стоимости жирового набора осуществляется выдача состава, удовлетворяющего всем ограничениям.

Если учесть, что количество компонентов жирового набора мыла находится в пределах 4–8, то использование данного алгоритма (см. рис. 30) возможно только с применением ЭВМ (количество вариантов 200–1200). Это реализовано в программе "Рецептура" (см. приложение).

Данная программа в диалоговом режиме проводит опрос пользователя о титрах и допустимых пределах варьирования компонентов, входящих в жировой набор мыла.

После предварительного расчета на дисплее появляется возможный интервал изменения титра с учетом введенных в ЭВМ ограничений. Машина запрашивает желательный титр жирового набора и после ввода его с клавиатуры выводит на печать несколько составов, имеющих данный титр и различную стоимость.

После окончания расчета студент выбирает из отпечатанных на бумаге составов тот, стоимость которого минимальна.

7.6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 27. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОГА КОАГУЛЯЦИИ МЫЛА СИСТЕМОЙ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Цель работы: определение минимальной концентрации электролита, которая вызывает выделение из раствора мыла ядровой фазы (порога коагуляции).

Определение порога коагуляции мыла системой электролитов является важной технологической задачей, позволяющей оценить высаливающую способность электролитов и получить количественную связь между концентрацией электролитов в исходной мыльной массе и концентрацией мыла в получаемом после высаливания мыльном ядре.

Работа основана на обработке 10–20 %-ного мыльного раствора электролитами с последующим анализом выделившегося ядра на содержание в нем мыла. Полученные опытные данные обрабатывают на ЭВМ по программе "Высаливание" (см. приложение). В результате выдаются значения коэффициентов регрессионного уравнения

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + ... + b_n x_n, \quad (7.4)$$

где y – концентрация мыла в ядре; b_0 – свободный член регрессивного уравнения; b_i, т. е. $b_1, b_2, ..., b_n$ – коэффициент, показывающий влияние i-го электролита на концентрацию мыла в ядре.

Завершающим этапом расчета является расчет концентрации электролита в мыльной массе, которая приводит к высаливанию мыла из раствора (порог коагуляции i-го электролита).

Анализируя пороги коагуляции электролитов, можно оценить их высаливающую способность по отношению к данному жировому набору мыла.

Химическая посуда: химический стакан вместимостью 200 см³; мерный цилиндр на 100 см³; электрическая мешалка; электроплитка.

Техника выполнения. В химический стакан вместимостью 200 см³ помещают 150 см³ 10–20 %-ного раствора мыла и нагревают до температуры 40–50 °С на электроплитке при перемешивании мешалкой. Затем добавляют раствор электролита известной концентрации (5–10 %), количество которого отмеряют мерным цилиндром. После перемешивания раствора мыла с электролитом мешалку выключают и систему отстаивают 2–4 ч с выделением ядровой фазы, которую отделяют и анализируют на содержание в ней мыла.

Программа "Высаливание" работает в диалоговом режиме и позволяет обработать до 10 различных опытов по высаливанию мыльного раствора.

Вначале по запросу ЭВМ студенты вводят количество опытов, которые необходимо обработать, и условия проведения каждого из этих опытов (количество электролитов, концентрацию мыла в ядре после разделения фаз). В результате работы программы на экране появляются значения концентраций электролитов, вызывающих высаливание данного мыльного раствора.

ПРИЛОЖЕНИЯ

1. Приведение показателей лактоденсиметра к 20 °С

Плотность, град лактоденсиметра	Температура молока, °С												
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
25	23,7	23,9	24,0	24,2	24,4	24,6	24,8	25,0	25,2	25,4	25,6	25,8	26,0
25,5	24,2	24,4	24,5	24,7	24,9	25,1	25,3	25,5	25,7	25,9	26,1	26,3	26,5
26	24,7	24,9	25,0	25,2	25,4	25,6	25,8	26,0	26,2	26,4	26,6	26,8	27,0
26,5	25,1	25,3	25,4	25,6	25,8	26,0	26,3	26,5	26,7	26,9	27,1	27,3	27,5
27	25,6	25,7	25,9	26,1	26,3	26,5	26,8	27,0	27,2	27,5	27,7	27,9	28,1
27,5	26,1	26,1	26,3	26,6	26,6	27,0	27,3	27,5	27,7	28,0	28,2	28,4	28,6
28	26,5	26,6	26,8	27,0	27,3	27,5	27,6	28,0	28,2	28,5	28,7	29,0	29,2
28,5	27,0	27,1	27,3	27,5	27,8	28,0	28,3	28,5	28,7	29,0	29,2	29,5	29,7
29	27,5	27,6	27,8	28,0	28,3	28,5	28,8	29,0	29,2	29,5	29,7	30,0	30,2
29,5	28,0	28,1	28,3	28,5	28,8	29,0	29,3	29,5	29,7	30,0	30,2	30,5	30,7
30	28,5	28,6	28,8	29,0	29,3	29,5	29,8	30,0	30,2	30,5	30,7	31,0	31,2
30,5	28,9	29,1	29,3	29,5	29,8	30,0	30,3	30,5	30,7	31,0	31,2	31,5	31,7
31	29,4	29,6	29,8	30,1	30,3	30,5	30,8	31,0	31,2	31,5	31,7	32,0	32,2

Примечание. В таблице указаны только сотые доли показаний лактоденсиметра. Например, показателю 25 соответствует показание лактоденсиметра 1,025 г/см³ и т. д.

2. Относительная плотность водных растворов глицерина при разных температурах, г/см^3

Содержание глицерина, %	Температура, °C			Содержание глицерина, %	Температура, °C		
	15,5	20	25		15,5	20	25
1	1,00240	1,00240	1,00235	51	1,13245	1,13420	1,12995
2	1,00484	1,00480	1,00475	52	1,13525	1,13595	1,13265
3	1,00725	1,00725	1,00710	53	1,13800	1,13670	1,13540
4	1,00965	1,00955	1,00950	54	1,14080	1,13945	1,13815
5	1,01205	1,01195	1,01185	55	1,14335	1,14220	1,14090
6	1,01450	1,01435	1,01425	56	1,14635	1,14500	1,14365
7	1,01690	1,01675	1,01660	57	1,14910	1,14775	1,14640
8	1,01930	1,01915	1,01900	58	1,15190	1,15050	1,14915
9	1,02175	1,02155	1,02135	59	1,15465	1,15325	1,15185
10	1,02415	1,02395	1,02370	60	1,15745	1,15605	1,15460
11	1,02665	1,02640	1,02620	61	1,16020	1,15855	1,15735
12	1,02920	1,02890	1,02865	62	1,16300	1,16155	1,16010
13	1,03170	1,03140	1,03110	63	1,16575	1,16430	1,16285
14	1,03420	1,03390	1,03360	64	1,16855	1,16705	1,16560
15	1,03675	1,03835	1,03605	65	1,17130	1,16980	1,16865
16	1,03925	1,03885	1,03850	66	1,17410	1,17255	1,17110
17	1,04180	1,04135	1,04100	67	1,17685	1,17530	1,17385
18	1,04430	1,04380	1,04345	68	1,17965	1,17805	1,17660
19	1,04680	1,04630	1,04590	69	1,18040	1,18080	1,17935
20	1,04935	1,04980	1,04840	70	1,18520	1,18355	1,18210
21	1,05195	1,05140	1,05095	71	1,18795	1,18630	1,18480
22	1,05455	1,05400	1,05350	72	1,19070	1,18900	1,18755
23	1,05715	1,05655	1,05605	73	1,19370	1,19175	1,19025
24	1,05980	1,05915	1,05860	74	1,19615	1,19450	1,19295
25	1,06240	1,06175	1,06115	75	1,19890	1,19720	1,19565
26	1,06500	1,06435	1,06370	76	1,20165	1,19995	1,19840
27	1,06760	1,06690	1,06625	77	1,20440	1,20270	1,20110
28	1,07025	1,06950	1,06980	78	1,20710	1,20540	1,20380
29	1,07235	1,07210	1,07135	79	1,20980	1,20815	1,20655
30	1,07545	1,07470	1,07395	80	1,21260	1,21090	1,20925
31	1,07815	1,07835	1,07660	81	1,21525	1,21355	1,21190
32	1,08085	1,08005	1,07925	82	1,21790	1,21620	1,21455
33	1,08355	1,08270	1,08190	83	1,22005	1,21890	1,21720
34	1,08625	1,08535	1,08455	84	1,22328	1,22155	1,21990
35	1,08805	1,08805	1,08715	85	1,22590	1,22420	1,22255
36	1,09165	1,09070	1,08980	86	1,22855	1,22690	1,22520
37	1,09435	1,09333	1,09245	87	1,23120	1,22955	1,22790
38	1,09705	1,09605	1,09510	88	1,23390	1,23220	1,23050
39	1,09975	1,09870	1,09775	89	1,23655	1,23490	1,23320
40	1,10245	1,10035	1,10040	90	1,23920	1,23755	1,23585
41	1,10515	1,10410	1,10310	91	1,24185	1,24020	1,23850
42	1,10790	1,10680	1,10515	92	1,24450	1,24280	1,24115
43	1,11060	1,10950	1,10845	93	1,24715	1,24545	1,24380
44	1,11335	1,11220	1,11185	94	1,24980	1,24810	1,24645
45	1,11605	1,11490	1,11380	95	1,25245	1,25075	1,24910
46	1,11880	1,11760	1,11650	96	1,25500	1,25330	1,25165
47	1,12150	1,12030	1,11915	97	1,25760	1,25585	1,25425
48	1,12425	1,12300	1,12185	98	1,26020	1,25845	1,25685
49	1,12696	1,12570	1,12450	99	1,26275	1,26105	1,26201
50	1,12970	1,12843	1,12720	100	1,26532	1,26362	1,26945

3. Показатель преломления водных растворов глицерина при различных температурах

Концентрация глицериина, % мас.	Температура, °C		Концентрация глицерина, % мас.	Температура, °C	
	15	20		15	20
0	1,3330	1,33303	51	1,4010	1,39958
1	1,3342	1,33416	52	1,4024	1,40107
2	1,3354	1,33530	53	1,4039	1,40256
3	1,3366	1,33645	54	1,4054	1,40405
4	1,3378	1,33762	55	1,4069	1,40554
5	1,3390	1,33880	56	1,4084	1,40703
6	1,3402	1,33999	57	1,4099	1,40852
7	1,3414	1,34118	58	1,4114	1,41001
8	1,3426	1,34238	59	1,4129	1,41150
9	1,3439	1,34359	60	1,4144	1,41299
10	1,3452	1,34381	61	1,4160	1,41448
11	1,3464	1,34604	62	1,4175	1,41597
12	1,3477	1,34729	63	1,4190	1,41746
13	1,3490	1,34834	64	1,4205	1,41895
14	1,3503	1,34980	65	1,4220	1,42044
15	1,3516	1,35106	66	1,4235	1,42193
16	1,3529	1,35233	67	1,4250	1,42342
17	1,3542	1,35361	68	1,4265	1,42491
18	1,3555	1,35490	69	1,4280	1,42640
19	1,3568	1,35619	70	1,4295	1,42789
20	1,3581	1,35749	71	1,4309	1,42938
21	1,3594	1,35879	72	1,4324	1,43087
22	1,3607	1,36010	73	1,4339	1,43236
23	1,3620	1,36141	74	1,4354	1,43385
24	1,3633	1,36272	75	1,4369	1,43534
25	1,3647	1,36404	76	1,4384	1,43683
26	1,3660	1,36536	77	1,4399	1,43832
27	1,3674	1,36669	78	1,4414	1,43982
28	1,3687	1,36802	79	1,4429	1,44135
29	1,3701	1,36936	80	1,4444	1,44290
30	1,3715	1,37070	81	1,4460	1,44450
31	1,3729	1,37204	82	1,4475	1,44612
32	1,3743	1,37338	83	1,4490	1,44770
33	1,3757	1,37472	84	1,4505	1,44930
34	1,3771	1,37606	85	1,4520	1,45085
35	1,3785	1,37740	86	1,4535	1,45237
36	1,3799	1,37874	87	1,4550	1,45389
37	1,3813	1,38008	88	1,4565	1,45539
38	1,3827	1,38143	89	1,4580	1,45689
39	1,3840	1,38278	90	1,4595	1,45839
40	1,3854	1,38413	91	1,4610	1,45989
41	1,3868	1,38548	92	1,4625	1,46139
42	1,3882	1,38683	93	1,4640	1,46290
43	1,3896	1,38818	94	1,4655	1,46443
44	1,3910	1,38953	95	1,4670	1,46597
45	1,3924	1,39089	96	1,4684	1,46753
46	1,3938	1,39227	97	1,4698	1,46910
47	1,3952	1,39368	98	1,4712	1,47071
48	1,3966	1,39513	99	1,4728	1,47234
49	1,3981	1,39660	100	1,4742	1,47399
50	1,3996	1,39809			

4. Плотность водных растворов гидроксида натрия (NaOH)

Плотность при 15 °С, кг/м³	Содержание NaOH		Плотность при 15 °С, кг/м³	Содержание NaOH	
	%	г/л		%	г/л
1007	0,59	6,0	1220	19,65	239,7
1014	1,20	12,0	1231	20,60	253,6
1022	1,85	18,9	1241	21,55	267,4
1029	2,50	25,7	1252	22,50	281,8
1036	3,15	32,6	1263	23,50	296,9
1045	3,79	39,6	1274	24,48	311,7
1052	4,50	47,3	1285	25,50	327,7
1060	5,20	55,0	1297	26,58	344,7
1067	5,86	62,5	1308	27,65	361,7
1075	6,58	70,7	1320	28,83	380,6
1083	7,30	79,1	1332	30,00	399,6
1091	8,07	88,0	1345	31,20	419,6
1100	8,78	96,6	1357	32,50	441,0
1108	9,50	105,3	1370	33,73	462,1
1116	10,30	114,9	1383	35,00	484,1
1125	11,06	124,4	1397	36,86	507,9
1134	11,90	134,9	1410	37,65	530,9
1142	12,69	145,0	1424	39,06	556,2
1152	13,50	155,5	1438	40,47	582,0
1162	14,35	166,7	1453	42,02	610,6
1171	15,15	174,4	1468	43,58	639,8
1180	16,00	188,8	1483	45,16	669,7
1190	16,91	201,2	1498	46,73	700,0
1200	17,81	213,7	1514	48,41	732,9
1210	18,71	226,4	1530	50,80	766,5

5. Плотность водных растворов серной кислоты (H_2SO_4)

Плотность при 20 °С, кг/м³	Содержание H_2SO_4		Плотность при 20 °С, кг/м³	Содержание H_2SO_4		Плотность при 20 °С, кг/м³	Содержание H_2SO_4	
	%	г/л		%	г/л		%	г/л
1005	1	10,05	1260	35	441,0	1587	68	1079
1012	2	20,24	1268	36	456,6	1599	69	1103
1018	3	30,55	1277	37	472,5	1611	70	1127
1025	4	41,00	1286	38	488,6	1622	71	1152
1032	5	51,58	1294	39	504,7	1634	72	1176
1038	6	62,31	1303	40	521,1	1646	73	1201
1045	7	73,17	1312	41	537,7	1657	74	1226
1052	8	84,18	1321	42	554,6	1669	75	1252
1059	9	95,32	1329	43	571,6	1681	76	1278
1066	10	106,6	1338	44	588,9	1693	77	1303
1073	11	118,0	1348	45	606,4	1704	78	1329
1080	12	129,6	1357	46	624,2	1716	79	1355
1087	13	141,4	1366	47	642,0	1727	80	1382
1095	14	153,3	1376	48	660,5	1738	81	1408
1102	15	165,3	1385	49	678,7	1749	82	1434
1109	16	177,5	1395	50	697,5	1759	83	1460
1117	17	189,9	1405	51	716,5	1769	84	1486
1124	18	202,3	1415	52	735,8	1779	85	1512
1132	19	215,1	1425	53	755,2	1787	86	1537
1139	20	227,9	1435	54	774,9	1795	87	1562
1147	21	240,9	1445	55	794,8	1802	88	1586
1155	22	254,1	1456	56	815,2	1809	89	1610
1163	23	267,4	1466	57	835,7	1814	90	1633
1170	24	280,9	1477	58	856,7	1819	91	1656
1178	25	294,6	1488	59	877,6	1824	92	1678
1186	26	308,4	1498	60	898,8	1828	93	1700
1194	27	322,4	1509	61	920,6	18312	94	1721
1202	28	336,6	1520	62	942,4	18337	95	1742
1210	29	351,0	1531	63	964,5	18355	96	1762
1219	30	365,6	1542	64	986,9	18363	97	1781
1227	31	380,3	1553	65	1010	18365	98	1799
1235	32	395,2	1565	66	1033	18342	99	1816
1243	33	410,3	1576	67	1056	18305	100	1831
1252	34	425,5						

6. Плотность водных растворов соляной кислоты

Плотность при 20 °С, кг/м^3	Содержание HCl		Плотность при 20 °С, кг/м^3	Содержание HCl	
	%	г/л		%	г/л
1003	1	10,03	1108	22	243,8
1008	2	20,16	1119	23	268,5
1018	3	40,72	1129	26	293,5
1028	6	61,67	1139	28	319,0
1038	8	83,01	1149	30	344,8
1047	10	104,7	1159	32	371,0
1057	12	126,9	1169	34	397,5
1068	14	149,5	1179	36	424,4
1078	16	172,4	1189	38	451,6
1088	18	195,8	1198	40	479,2
1098	20	219,6			

Программа "Минимум"

```
MINIM .BAS PAGE  1                                              25-JAN-90м
------------------------------------------------------------------------м
!10    REM ****************************************************************** м
!11.   REM *** ПРОГРАММА МИНИМУМ ДЛЯ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА *** м
!15    REM ****************************************************************** м
!20    REM ******************** ОДНОФАКТОРНЫЙ ПЛАН ************************* м
!30    DATA - 1.1.0м
!40    REM ******************** ДВУХФАКТОРНЫЙ ПЛАН ************************* м
!50    DATA - 1.-1.1.1.0.1м
!60    DATA - 1.1.-1.1.1.0м
!70    REM ******************** ТРЕХФАКТОРНЫЙ ПЛАН ************************* м
!80    DATA - 1.1.0.0.-1.1.1.-1.-1.1м
!90    DATA - 1.0.1.0.1.-1.1.-1.1.-1м
!100   DATA - 1.0.0.1.1.1.-1.1.-1.-1м
!530   REM ******************** КОНЕЦ БЛОКА ИСХОДНЫХ ДАННЫХ ДЛЯ
       ПРОГРАММЫ * м
!540   REM ****************************************************************** м
!542   DIM X1(3) \ REM ******* МАССИВ ОДНОФАКТОРНЫХ МАТРИЦ ************** м
!544   DIM X3(2.6) \ REM *** МАССИВ ДВУХФАКТОРНЫХ МАТРИЦ **************** м
!546   DIM X5(3.10) \ REM * МАССИВ ТРЕХФАКТОРНЫХ МАТРИЦ ***************** м
!550   DIM Y0(10).B0(9).Z0(10).S0(9)м
!552   DIM X0(10.10).T0(10.10).A0(10.10)м
!554   DIM A(10.10).P(10.10).B(10).C(10.10).G(10).X(10)м
!580   REM ****************************************************************** м
!590   REM ******************** ЗАПОЛНЕНИЕ МАССИВОВ МАТРИЦ
       ЭКСПЕРИМЕНТА ** м
!600   FOR I=1 T0 3 \ READ X1(I) \ NEXT Iм
!610   FOR I=1 T0 2м
!620   FOR J=1 T0 6 \ READ X3(I.J) \ NEXT Jм
!630   NEXT Iм
!640   FOR I=1 T0 3м
```



```
!650   FOR J=1 T0 10 \ READ X5(I.J) \ NEXT Jм
!660   NEXT Iм
!670   REM ******************** МАССИВЫ МАТРИЦ ЭКСПЕРИМЕНТОВ
       ЗАПОЛНЕНЫ ***** м
!900   REM ******************** МАССИВЫ ЗАПОЛНЕНЫ *************************** м
!910   PRINT "СКОЛЬКО НЕЗАВИСИМЫХ ПЕРЕМЕННЫХ (ФАКТОРОВ)"; \ INPUT Nм
!920   IF N=1 THEN GOSUB 970 \ G0 T0 910м
!930   IF N=2 THEN GOSUB 3000 \ G0 T0 910м
!940   IF N=3 THEN GOSUB 4000 \ G0 T0 910м
!950   PRINT "ПРОГРАММА НЕ РАССЧИТАНА НА ТАКОЕ КОЛИЧЕСТВО ФАКТОРОВ" \
       \ G0 T0 910м
!960   STOPм
!970   REM ******************** ПОДПРОГРАММА ОДНОФАКТОРНЫХ
       РАСЧЕТОВ ********** м
!980   REM *********** РАСЧЕТ ОДНОФАКТОРНЫХ ПЛАНОВ ********************** м
!990   PRINT "МАТРИЦА ЭКСПЕРИМЕНТА В КОДИРОВАННЫХ ПЕРЕМЕННЫХ" м
!993   N=3м
!1000  FOR I=1 T0 3м
!1003  X0(I.1)=1 \ X0(I.2)=X1(I) * X1(I) \ X0(I.3)=X1(I)м
!1007  PRINT X1(I). "Y("I")="; \ INPUT Y0(I) \ NEXT Iм
!1020  GOSUB 5000м
!1800  FOR I=1 T0 3м
!1805  B0(I-1)=0м
!1810  FOR J=1 T0 3м
!1820  B0(I-1)=B0(I-1) + Q0(J.I) * Z0(J)м
!1830  NEXT Jм
!1850  NEXT Iм
!1860  PRINT "B0= ="B0(0)."B11= ="B0(1)."B1= ="B0(2)м
!1870  FOR I=1 T0 3м
!1875  R=0м
!1880  R=B0(0) + B0(1) * X1(I) * X1(I) + B0(2) * X1(I)м
!1890  PRINT "РАСЧЕТ" R."ЭКСПЕРИМЕНТ" Y0(I)м
!1900  NEXT Iм
!1902  Y=0 \ FOR I=1 T0 3 \ Y=Y + Y0(I) / 3 \ NEXT Iм
!1904  S=0 \ FOR I=1 T0 3 \ S=S + (Y0(I)-Y) * (Y0(I)-Y) \ NEXT Iм
!1906  S=SQR(S/2)м
------------------------------------------------------------------------м
м
м
м
м
м
м
м
м
м
MINIM .BAS PAGE 2                                               25-JAN-90м
------------------------------------------------------------------------м
!1910  FOR I=1 T0 3 \ S0(I-1)=ABS(B0(I-1)) / (Q0(I.I) * S) \ NEXT Iм
!2020  PRINT "ЗНАЧИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ В УРАВНЕНИИ"м
!2030  PRINT "ЗНАЧИМОСТЬ [B0] ПО СТЬЮДЕНТУ = = = "S0(0)м
!2040  PRINT "ЗНАЧИМОСТЬ [B11] ПО СТЬЮДЕНТУ = = = "S0(1)м
!2050  PRINT "ЗНАЧИМОСТЬ [B1] ПО СТЬЮДЕНТУ = = = "S0(2)м
```

```
!2100  PETURNм
!2130  STOPм
!3000  REM ********************** ПОДПРОГРАММА ДВУХФАКТОРНЫХ
       РАСЧЕТОВ ********* м
!3020  PRINT "МАТРИЦА ЭКСПЕРИМЕНТА В КОДИРОВАННЫХ ПЕРЕМЕННЫХ"м
!3030  N=6м
!3040  FOR I=1 T0 6м
!3050  X0(I.1)=1 \ X0(I.2)=X3(1.I) * X3(1.I) \ X0(I.3)=X3(2.I) * X3(2.I)м
!3055  X0(I.4)=X3(1.I) \ X0(I.5)=X3(2.I) \ X0(I.6)=X3(1.I) * X3(2.I)м
!3060  PRINT X3(1.I).X3(2.I); "Y("I")="; \ INPUT Y0(I) \ NEXT Iм
!3070  GOSUB 5000м
!3080  FOR I=1 T0 6м
!3090  B0(I-1)=0м
!3100  FOR J=1 T0 6м
!3110  B0(I-1)=B0(I-1) + Q0(J.I) * Z0(J)м
!3120  NEXT Jм
!3130  NEXT Iм
!3140  PRINT "B0= ="B0(0)."B11= ="B0(1)."B22= ="B0(2)м
!3143  PRINT "B1= ="B0(3)."B2= ="B0(4)."B12= ="B0(5)м
!3150  FOR I=1 T0 6м
!3160  R=0м
!3170  R=B0(0) + B0(1) * X3(1.I) * X3(1.I) + B0(2) * X3(2.I) * X3(2.I)м
!3173  R=R + B0(3) * X3(1.I) + B0(4) * X3(2.I) + B0(5) * X3(1.I) * X3(2.I)м
!3180  PRINT "РАСЧЕТ"R."ЭКСПЕРИМЕНТ"Y0(I)м
!3190  NEXT Iм
!3200  Y=0 \ FOR I=1 T0 6 \ Y=Y+Y0(I) / 3 \ NEXT Iм
!3210  S=0 \ FOR I=1 T0 6 \ S=S+(Y0(I)-Y) * (Y0(I)-Y)\NEXT Iм
!3220  S=SQR(S/5)м
!3230  FOR I=1 T0 6 \ S0(I-1)=ABS(B0(I-1))/(Q0(I.I) * S) \ NEXT Iм
!3240  PRINT "ЗНАЧИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ В УРАВНЕНИИ"м
!3250  PRINT "ЗНАЧИМОСТЬ [B0] ПО СТЬЮДЕНТУ = = ="S0(0)м
!3260  PRINT "ЗНАЧИМОСТЬ [B11] ПО СТЬЮДЕНТУ = = ="S0(1)м
!3270  PRINT "ЗНАЧИМОСТЬ [B22] ПО СТЬЮДЕНТУ = = ="S0(2)м
!3272  PRINT "ЗНАЧИМОСТЬ [B1] ПО СТЬЮДЕНТУ = = = " S0(3)м
!3274  PRINT "ЗНАЧИМОСТЬ [B2] ПО СТЬЮДЕНТУ = = ="S0(4)м
!3276  PRINT "ЗНАЧИМОСТЬ [B12] ПО СТЬЮДЕНТУ = = ="S0(5)м
!3290  PETURNм
!3300  STOPм
!4000  REM ********************** ПОДПРОГРАММА ТРЕХФАКТОРНЫХ
       РАСЧЕТОВ ******** м
!4010  PRINT "МАТРИЦА ЭКСПЕРИМЕНТА В КОДИРОВАННЫХ ПЕРЕМЕННЫХ"м
!4020  N=10м
!4030  FOR I=1 T0 10м
!4040  X0(I.1)=1 \ X0(I.2)=X5(1.I) * X5(1.I) \ X0(I.3)=X5(2.1) * X5(2.I)м
!4045  X0(I.4)=X5(3.I) * X5(3.I)м
!4050  X0(I.5)=X5(1.I) \ X0(I.6)=X5(2.I) \ X0(I.7)=X5(3.I)м
!4055  X0(I.8)=X5(1.I) * X5(2.I) \ X0(I.9)=X5(1.I) * X5(3.I)м
!4057  X0(I.10)=X5(2.I) * X5(3.I)м
!4060  PRINT X5(1.I).X5(2.I).X5(3.I); "Y("I")="; \ INPUT Y0(I) \ NEXT Iм
!4070  GOSUB 5000м
!4080  FOR I=1 T0 10м
!4090  B0(I-1)=0м
!4100  FOR J=1 T0 10м
!4110  B0(I-1)=B0(I-1) + Q0(J.I) * Z0(J)м
```



```
!4120  NEXT Jм
!4130  NEXT Iм
!4140  PRINT "B0= ="B0(0)м
```

м
м
м
м
м
м
м
м
м

MINIM .BAS PAGE 3 25-JAN-90м

```
!4150  PRINT "B11= ="B0(1)."B22= ="B0(2)."B33= ="B0(3)м
!4155  PRINT "B1= ="B0(4)."B2= ="B0(5)."B3= ="B0(6)м
!4157  PRINT "B12= ="B0(7)."B13= ="B0(8)."B23= ="B0(9)м
!4160  FOR I=1 T0 10м
!4170  R=0м
!4180  R=B0(0) + B0(1) * X5(1.I) * X5(1.I) + B0(2) * X5(2.I) * X5(2.I)м
!4190  R=R + B0(3) * X5(3.I) * X5(3.I) + B0(4) * X5(1.I) + B0(5) * X5(2.I) + B0(6) * X5(3.I)м
!4195  R=R + B0(7) * X5(1.I) * X5(2.I) + B0(8) * X5(1.I) * X5(3.I) + B0(9) * X5(2.I) * X5(3.I)м
!4200  PRINT "РАСЧЕТ"R."ЭКСПЕРИМЕНТ"Y0(I)м
!4210  NEXT Iм
!4220  Y=0 \ FOR I=1 T0 10 \ Y=Y + Y0(I)/3 \ NEXT Iм
!4230  S=0 \ FOR I=1 T0 10 \ S=S + (Y0(I)-Y) * (Y0(I)-Y) \ NEXT Iм
!4240  S=SQR(S/9)м
!4250  FOR I=1 T0 10 \ S0(I-1)=ABS(B0(I-1))/(Q0(I.I) * S) \ NEXT Iм
!4260  PRINT "ЗНАЧИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ В УРАВНЕНИИ"м
!4270  PRINT "ЗНАЧИМОСТЬ [B0] ПО СТЬЮДЕНТУ = = ="S0(0)м
!4280  PRINT "ЗНАЧИМОСТЬ [B11] ПО СТЬЮДЕНТУ = = ="S0(1)м
!4290  PRINT "ЗНАЧИМОСТЬ [B22] ПО СТЬЮДЕНТУ = = ="S0(2)м
!4300  PRINT "ЗНАЧИМОСТЬ [B33] ПО СТЬЮДЕНТУ = = ="S0(3)м
!4310  PRINT "ЗНАЧИМОСТЬ [B1] ПО СТЬЮДЕНТУ = = ="S0(4)м
!4320  PRINT "ЗНАЧИМОСТЬ [B2] ПО СТЬЮДЕНТУ = = ="S0(5)м
!4330  PRINT "ЗНАЧИМОСТЬ [B3] ПО СТЬЮДЕНТУ = = ="S0(6)м
!4340  PRINT "ЗНАЧИМОСТЬ [B12] ПО СТЬЮДЕНТУ = = ="S0(7)м
!4350  PRINT "ЗНАЧИМОСТЬ [B13] ПО СТЬЮДЕНТУ = = ="S0(8)м
!4360  PRINT "ЗНАЧИМОСТЬ [B23] ПО СТЬЮДЕНТУ = = ="S0(9)м
!4370  PETURNм
!4380  STOPм
!5000  REM ************ ПОДПРОГРАММА РАСЧЕТА МАТРИЦ (XT * X)-1I(XT * Y)м
!5003  0=Nм
!5005  PRINT "N= =";Nм
!5010  PRINT "0= =";0м
!5015  FOR I=1 T0 Nм
!5020  FOR J=1 T0 0м
!5025  PRINT X0(I.J).м
!5030  NEXT Jм
!5035  PRINTм
!5040  NEXT Iм
!5045  FOR I=1 T0 N \ FOR J=1 T0 0 \ PRINT X0(I.J). \ NEXT J \ PRINT \ NEXT Iм
```

```
!5050  FOR I=1 TO NM
!5055  FOR J=1 TO 0M
!5060  T0(J.I)=X0(I.J)M
!5065  NEXT JM
!5070  NEXT IM
!5073  FOR I=1 TO 0 \ FOR J=1 TO N \ PRINT T0(I.J). \ NEXT J \ PRINT \ NEXT IM
!5074  FOR I=1 TO 0 \ Z0(I)=0M
!5075  FOR J=1 TO N \ Z0(I) = Z0(I) + T0(I.J) * Y0(J) \ NEXT JM
!5077  NEXT IM
!5080  FOR K=1 TO 0M
!5085  FOR J=1 TO 0M
!5090  S=0M
!5095  FOR I=1 TO NM
!5100  S=S + T0(K.I) * X0(I.J)M
!5105  NEXT IM
!5110  A0(K.J)=SM
!5115  A(K.J)=SM
!5120  NEXT JM
!5125  NEXT KM
!5130  FOR I=1 TO N \ FOR J=1 TO N \ PRINT A0(I.J). \ NEXT J \ PRINT \ NEXT IM
!5135  GO TO 5140M
!5140  PRINT "ОБРАЩЕНИЕ МАТРИЦ МЕТОДОМ ГАУССА С ВЫБОРОМ ГЛАВНОГО
       ЭЛЕМЕНТА"M
------------------------------------------------------------------------M
M
M
M
M
M
M
M
M
M
MINIM .BAS PAGE 4                                            25-JAN-90M
------------------------------------------------------------------------M
!5150  FOR I=1 TO N \ FOR J=1 TO NM
!5155  P(I.J)=A(I.J) \ NEXT J \ NEXT IM
!5160  FOR J2=1 TO N \ FOR I=1 TO NM
!5165  B(I)=0 \ NEXT IM
!5170  B(J2)=1M
!5175  FOR J3=1 TO N \ FOR J4=1 TO NM
!5180  A(J3.J4)=P(J3.J4) \ NEXT J4 \ NEXT J3M
!5185  GOSUB 5200 \ FOR I=1 TO NM
!5190  PRINT "X("I;J2")="X(I). \ Q0(I.J2)=X(I) \ NEXT I \ PRINT \ NEXT J2M
!5195  PETURNM
!5197  STOPM
!5200  N1=N-1 \ FOR K=1 TO N1M
!5205  IF ABS(A(K.K)) > 0 GO TO 5245M
!5210  K1=K + 1 \ FOR M=K1 TO NM
!5215  IF ABS(A(M.K)) > 0 GO TO 5225M
!5220  GO TO 5235M
!5225  FOR L=1 TO N \ U=A(K.L) \ A(K.L)=A(M.L)M
!5230  A(M.L)=U \ NEXT LM
```



```
!5235  NEXT MM
!5240  U=B(K) \ B(K)=B(M) \ B(M)=UM
!5245  G(K)=B(K)/A(K.K) \ K1=K + 1M
!5250  FOR I=K1 TO N \ B(I)=B(I)-A(I.K) * G(K)M
!5255  FOR J1=K TO N \ J=N-J1 + K \ C(K.J)=A(K.J)/A(K.K)M
!5260  A(I.J)=A(I.J)-A(I.K) * C(K.J)M
!5265  NEXT J1 \ NEXT I \ NEXT KM
!5270  M=N \ X(M)=B(M)/A(M.M)M
!5275  M=M-1 \ S=0 \ FOR L=M TO N1M
!5280  S=S + C(M.L + 1) * X(L + 1) \ NEXT LM
!5285  X(M)=G(M)-S \ IF M > 1 GO TO 5275M
!5290  PETURNM
!5295  ENDM
!M
!M
!M
!M
!M
!M
!M
!M
!M
!M
!M
!M
!M
!M
!M
!M
!M
!M
!M
!M
!M
!M
!M
!M
!M
!M
!M
!M
------------------------------------------------------------------------M
M
M
M
M
M
M
M
M
```

Программа "Сетка"

```
SETKA .BAS PAGE 1                                                25—JAN—90м
——————————————————————————————————————————————————————————————————————————м
!1    REM ****************************************************************м
!2    REM *** ПРОГРАММА СЕТКА ДЛЯ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА *** м
!3    REM ****************************************************************м
!5    DIM X7(21).X8(6)м
!6    DIM X9(6).X0(6)м
!7    DIM P(10).U(10)м
!8    REM **** ОПИСАНИЕ МАССИВОВ МАТРИЦЫ ПЛАНИРОВАНИЯ
      ЭКСПЕРИМЕНТА *** м
!9    DIM X1(50.21).X2(21.50).X3(21.21).X4(50).X5(50).Y5(50)м
!10   REM *** ОПИСАНИЕ МАССИВОВ ПОДПРОГРАММЫ ****** м
!12   DIM A(21.21).C(21.21).X(21).B(21).G(21)м
!13   FOR I=1 TO 21 \ X(I)=0 \ B(I)=0 \ G(I)=0м
!14   FOR J=1 TO 21 \ A(I.J)=0 \ C(I.J)=0 \ NEXT J \ NEXT Iм
!15   PRINT "СКОЛЬКО НЕЗАВИСИМЫХ ПЕРЕМЕННЫХ"; \ INPUT Fм
!16   F1=0 \ FOR I=0 TO F—1 \ F1=F1+I \ NEXT Iм
!17   N=1+2*F+F1м
!18   PRINT "ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ТОЧЕК ДОЛЖНО БЫТЬ НЕ МЕНЕЕ"Nм
!20   PRINT "СКОЛЬКО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ТОЧЕК" \ INPUT Dм
!21   PRINT "КОЛИЧЕСТВО КОЭФФИЦИЕНТОВ УРАВНЕНИЯ"; \ INPUT Nм
!22   PRINT "ВВЕДИ МАТРИЦУ ЭКСПЕРИМЕНТА ПО СТРОКАМ"м
!24   FOR I=1 TO D \ X1(I.1)=1 \ NEXT Iм
!25   FOR I=1 TO D \ FOR J=2 TO F+1 \ INPUT X1(I.J) \ NEXT J \ NEXT Iм
!26   PRINT "ВВОД МАТРИЦЫ ПЛАНИРОВАНИЯ ЗАКОНЧЕН"м
!27   FOR I=1 TO D \ FOR J=2 TO F+1 \ PRINT X1(I.J).м
!28   NEXT Jм
!29   PRINT \ NEXT Iм
!30   FOR I=1 TO Dм
!32   J=F+2м
!34   FOR K=2 TO F+1м
!35   FOR L=K TO F+1м
!36   X1(I.J)=X1(I.K)*X1(I.L)м
!37   J=J+1м
!38   NEXT Lм
!40   NEXT Kм
!44   NEXT Iм
!50   FOR I=1 TO D \ FOR J=1 TO N \ X2(J,I)=X1(I.J) \ NEXT Jм
!55   NEXT Iм
!57   FOR I=1 TO N \ FOR J=1 TO N \ X3(I.J)=0 \ NEXT J \ NEXT Iм
!60   FOR I=1 TO N \ FOR J=1 TO Nм
!65   FOR K=1 TO D \ X3(I.J)=X2(I.K)*X1(K.J)+X3(I.J) \ NEXT Kм
!70   NEXT J \ NEXT Iм
!80   PRINT "ВВОД ВЕКТОРА ФУНКЦИИ ОТКЛИКА"м
!85   FOR I=1 TO D \ INPUT X5(I) \ NEXT Iм
!90   PRINT"ВВОД ВЕКТОРА ФУНКЦИИ ОТКЛИКА ЗАКОНЧЕН"м
!95   FOR I=1 TO N \ X4(I)=0 \ NEXT Iм
!100  FOR I=1 TO N \ FOR K=1 TO D \ X4(I)=X4(I)+X2(I.K)*X5(K)м
!105  NEXT K \ NEXT Iм
!120  FOR I=1 TO N \ FOR J=1 TO N \ A(I.J)=X3(I.J) \ NEXT Jм
!125  NEXT Iм
!130  FOR I=1 TO N \ B(I)=X4(I) \ NEXT Iм
```



```
!140  GOSUB 1000м
!142  FOR I=1 TO F+1 \ PRINT "B("I—1;")="X(I) \ NEXT Iм
!144  I=F+2 \ FOR K=1 TO F \ FOR L=K TO Fм
!146  PRINT "B("K;L;")="X(I) \ I=I+1м
!148  NEXT L \ NEXT Kм
!150  REM ********** СРАВНЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА С РАСЧЕТОМ ***** м
!155  FOR I=1 TO D \ Y5(I)=0м
!160  FOR J=1 TO Nм
!165  Y5(I)=Y5(I)+X1(I.J)*X(J)м
!170  NEXT Jм
!180  PRINT "ЭКСПЕРИМЕНТ = "X5(I)."РАСЧЕТ = "Y5(I)м
——————————————————————————————————————————————————————————————————————————м
м
м
м
м
м
м
м
м
м
SETKA .BAS PAGE 2                                                25—JAN—90м
——————————————————————————————————————————————————————————————————————————м
!190  NEXT Iм
!195  REM ******** ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАНИЦ СЕТКИ ******** м
!200  FOR J=2 TO F+1м
!203  X9(J)=X1(1.J)м
!205  FOR I=2 TO Dм
!210  IF X1(I.J) > X9(J) THEN X9 (J)=X1(L.J)м
!215  NEXT Iм
!225  NEXT Jм
!227  FOR J=2 TO F+1 \ PRINT X9(J). \ NEXT J \ PRINTм
!230  FOR J=2 TO F+1м
!233  X0(J)=X1(1.J)м
!235  FOR I=2 TO Dм
!237  IF X1(I.J) < X0(J) THEN X0(J)=X1(I.J)м
!240  NEXT Iм
!245  NEXT Jм
!247  FOR J = 2 TO F+1 \ PRINT X0(J). \ NEXT J \  PRINTм
!250  REM ****** СЕТОЧНАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ***********************************м
!295  X7(1)=1м
!300  FOR J=2 TO F+1 \ X7(J)=X0(J) \ NEXT Jм
!305  J=F+2м
!310  FOR K=2 TO F+1м
!315  FOR L=K TO F+1м
!320  X7(J)=X7(K)*X7(L)м
!325  J=J+1м
!330  NEXT Lм
!335  NEXT Kм
!340  Y7=0м
!345  FOR J=1 TO N \ Y7=Y7+X7(J)*X(J) \ NEXT Jм
!347  PRINT "НАЧАЛО ОПТИМИЗАЦИИ **************************************"м
!350  Y0=Y7м
```

```
!352  FOR I2=2 T0 F+1 \ PRINT I2-1;X7(I2), \ NEXT I2 \ PRINT Y0м
!353  PRINT "*****************************************************************************"м
!400  PRINT "СКОЛЬКО УРОВНЕЙ ВАРЬИРОВАНИЯ ФАКТОРОВ"; \ INPUT Sм
!410  FOR I=1 T0 F \ P(I)=S^I \ NEXT Iм
!420  FOR I=1 T0 S \ U(I)=I-1 \ NEXT I \ S1=S^Fм
!425  PRINT "ВРЕМЯ ОПТИМИЗАЦИИ НЕ МЕНЕЕ" INT(SI * N *.02196)"МИНУТ"м
!430  FOR I=1 T0 S1м
!440  GOSUB 700м
!450  J=F+2м
!460  FOR K=2 T0 F+1м
!470  FOR L=K T0 F+1м
!480  X7(J)=X7(K) * X7(L)м
!490  J=J+1м
!500  NEXT Lм
!510  NEXT Kм
!520  Y7=0м
!530  FOR J=1 T0 N \ Y7=Y7+X7(J) * X(J) \ NEXT Jм
!540  IF Y7 > Y0 THEN G0 T0 600 \ REM ************ МИНИМИЗАЦИЯ *** м
!550  Y0=Y7 \ FOR I0=1 T0 F \ X8(I0)=X7(I0+1) \ NEXT I0м
!560  PRINT Y0. \ FOR I0=1 T0 F \ PRINT I0;X8(I0), \ NEXT I0 \ PRINTм
!600  NEXT Iм
!699  STOPм
!700  REM ******** ПОДПРОГРАММА ГЕНЕРАЦИИ КООРДИНАТ N-МЕРНОЙ
      СЕТКИ * м
!710  FOR J=2 T0 F+1м
!720  J1=J-1 \ J2=I-P(J1) * INT((I-.1)/P(J1)) \ J3=INT((J2-.1)/(P(J1)/S)+1)м
!730  X7(J)=X0(J)+((X9(J)-X0(J))/(S-1)) * U(J3)м
!740  NEXT Jм
!750  REM АЛГОРИТМ ПОДПРОГРАММЫ ГЕНЕРАЦИИ КООРДИНАТ ПРЕДЛОЖЕН
      АЛЕКСЕЕВЫМм
!760  RETURNм
!999  STOPм
--------------------------------------------------------------------------м
м
м
м
м
м
м
м
м
SETKA .BAS PAGE 3                                            25-JAN-90м
--------------------------------------------------------------------------м
!1000  REM *** ПОДПРОГРАММА РЕШЕНИЯ СИСТЕМЫ ЛИНЕЙНЫХ УРАВНЕНИЙ ****м
!1010  REM ********* ГАУСС —— ПРЯМОЙ ХОД ************************************** м
!1020  N1=N-1м
!1030  FOR K=1 T0 N1м
!1040  IF ABS(A(K.K)) > 0 THEN 1180м
!1050  K1=K+1м
!1060  FOR M=K1 T0 Nм
!1070  IF ABS(A(M.K)) > 0 THEN 1090м
!1080  G0 T0 1140м
!1090  FOR L=1 T0 Nм
```



```
!1100  U=A(K.L)м
!1110  A(K.L)=A(M.L)м
!1120  A(M.L)=Uм
!1130  NEXT Lм
!1140  NEXT Mм
!1150  U=B(K)м
!1160  B(K)=B(M)м
!1170  B(M)=Uм
!1180  G(K)=B(K)/A(K.K)м
!1190  K1=K+1м
!1200  FOR I=K1 T0 Nм
!1210  B(I)=B(I)-A(I.K) * G(K)м
!1220  FOR J1=K T0 Nм
!1230  J=N - J1 + Kм
!1240  C(K.J)=A(K.J)/A(K.K)м
!1250  A(I.J) = A(I.J) - A(I.K) * C(K.J)м
!1260  NEXT J1м
!1270  NEXT Iм
!1280  NEXT Kм
!1290  REM ******* КОНЕЦ ПРЯМОГО ХОДА ******************************************** м
!1300  REM ****************************** ОБРАТНЫЙ ХОД ***************************** м
!1310  M=Nм
!1320  X(M)=B(M)/A(M.M)м
!1330  M=M-1м
!1340  S=0м
!1350  FOR L=M T0 N1м
!1360  S=S+C(M.L+1) * X(L+1)м
!1370  NEXT Lм
!1380  X(M)=G(M)-Sм
!1390  IF M> 1 THEN 1330м
!1400  PETURNм
!2000  ENDм
!м
!м
!м
!м
!м
!м
!м
!м
!м
!м
!м
!м
!м
!м
!м
!м
!м
!м
--------------------------------------------------------------------------м
м
м
м
```

м
м

Программа "Симплекс"

```
SIMPLE .BAS PAGE 1                                                    25–JAN–90м
─────────────────────────────────────────────────────────────────────────────── м
!10   REM ************************************************************************ м
!11   REM *** ПРОГРАММА СИМПЛЕКС ДЛЯ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА *** м
!17   REM ************************************************************************ м
!20   C3=0м
!30   DIM Z1(15).Z2(15)м
!40   PRINT "ВВЕДИТЕ КОЛИЧЕСТВО ОБРАБАТЫВАЕМЫХ ОПЫТОВ"; \ INPUT Z0м
!50   PRINT "НАЧАЛЬНОЕ КИСЛОТНОЕ ЧИСЛО МАСЛА"; \ INPUT Z9м
!60   PRINT "ВВОДИТЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНО ПАРЫ ЧИСЕЛ ЧЕРЕЗ ЗАПЯТУЮ –
      КОНЦЕНТРАЦИЮ"м
!70   PRINT "ЩЕЛОЧИ И СООТВЕТСТВУЮЩЕЕ ЗНАЧЕНИЕ КОНЕЧНОГО
      КИСЛОТНОГО ЧИСЛА РА–"м
!80   PRINT "ФИНИРОВАННОГО МАСЛА" \ PRINT \ PRINTм
!90   FOR I=1 TO Z0м
!100  PRINT "ОПЫТ "I" ──────────────────────" \ PRINTм
!110  PRINT "ЩЕЛОЧЬ.КИСЛОТНОЕ ЧИСЛО"; \ INPUT Z1(I).Z2(I)м
!120  PRINT \ PRINT \ PRINT \ NEXT Iм
!130  PRINT "НАЧАЛО СИМПЛЕКС – ОПТИМИЗАЦИИ"м
!140  FOR I=1 TO Z0м
!150  Z2(I)=LOG(Z9/Z2(I))м
!160  NEXT Iм
!170  N=3м
!180  PRINT "НАЧАЛЬНЫЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ"м
!190  DIM S(11.10)м
!200  S(1.1)=(Z1(1) + Z1(Z0))/2м
!210  FOR J=2 TO Nм
!220  S(1.J)=1м
!230  NEXT Jм
!240  K=.5м
!250  FOR I=2 TO N + 1м
!260  FOR J=1 TO Nм
!270  IF J=I–1 THEN S(1.J)=S(1.J) + K \ GO TO 290м
!280  S(I.J)=S(1.J)м
!290  NEXT Jм
!300  NEXT Iм
!310  PRINT "ВВЕДИТЕ АЛЬФА. БЕТТА. ГАММА";м
!320  A1=1 \ B1=.5 \ C1=2м
!330  DIM X0(10).X1(10).X2(10).X3(10).X4(10)м
!340  DIM X5(10).X6(10).X7(10).F(11)м
!350  FOR I=1 TO N + 1м
!360  FOR J=1 TO Nм
!370  X0(J)=S(I.J)м
!380  NEXT Jм
!390  GOSUB 1300м
!400  F(I)=Zм
!410  NEXT Iм
!420  D1=–1.00000E + 20 \ D2=1.00000E + 20м
```



```
!430  FOR I=1 TO N + 1м
!440  IF F(I) > D1 THEN D1=F(I) \ H=Iм
!450  IF F(I) < D2 THEN D2=F(I) \ L=Iм
!460  NEXT Iм
!470  D3=–1.00000E + 20м
!480  FOR I=1 TO N + 1м
!490  IF I=H THEN GO TO 510м
!500  IF F(I)> D3 THEN D3=F(I) \ G=Iм
!510  NEXT Iм
!520  FOR J=1 TO Nм
!530  X4(J)=0м
!540  FOR I=1 TO N + 1м
!550  IF I=H THEN GO TO 570м
!560  X4(J)=X4(J) + S(I.J)м
!570  NEXT Iм
!580  X4(J)=X4(J) \ Nм
─────────────────────────────────────────────────────────────────────────────── м
м
м
м
м
м
м
м
м
м
SIMPLE .BAS PAGE 2                                                    25–JAN–90м
─────────────────────────────────────────────────────────────────────────────── м
!590  X1(J)=S(H.J)м
!600  X2(J)=S(G.J)м
!610  X3(J)=S(L.J)м
!620  NEXT Jм
!630  FOR J=1 TO Nм
!640  X0(J)=X4(J)м
!650  NEXT Jм
!660  GOSUB 1300м
!670  F0=Z \ PRINT "ВЫЧИСЛЕНИЕ ЦЕНТРА ТЯЖЕСТИ В СТРОКЕ 1120"м
!680  FOR J=1 TO Nм
!690  X5(J)=X4(J) + A1 * (X4(J)–X1(J))м
!700  X0(J)=X5(J)м
!710  NEXT Jм
!720  GOSUB 1300 \ D4=Z \ PRINT "ВЫПОЛНЕНИЕ ОТРАЖЕНИЯ Z=";Zм
!730  IF D4 < D2 THEN GO TO 760м
!740  IF D4 < D3 THEN GO TO 910м
!750  GO TO 870м
!760  FOR J=1 TO Nм
!770  X7(J)=C1 * X5(J) + (1–C1) * X4(J)м
!780  X0(J)=X7(J)м
!790  NEXT Jм
!800  GOSUB 1300 \ F1=Zм
!810  IF F1 < D2 THEN GO TO 830м
!820  GO TO 870м
!830  FOR J=1 TO Nм
```

```
!840   S(H.J)=X7(J)м
!850   NEXT J \ F(H)=F1 \ PRINT "ВЫПОЛНЕНИЕ РАСТЯЖЕНИЯ В СТРОКЕ 1480"; Z
!860   G0 T0 1150м
!870   FOR J=1 T0 Nм
!880   S(H.J)=X5(J)м
!890   NEXT J \ F(H)=D4 \ PRINT "ВЫПОЛНЕНИЕ ОТРАЖЕНИЯ В СТРОКЕ 1560"м
!900   G0 T0 1150м
!910   IF D4 > D1 THEN G0 T0 960м
!920   FOR J=1 T0 Nм
!930   X1(J)=X5(J)м
!940   NEXT Jм
!950   F(H)=D4м
!960   FOR J=1 T0 Nм
!970   X6(J)=B1 * X1(J) + (1—B1) * X4(J)м
!980   X0(J)=X6(J)м
!990   NEXT Jм
!1000  GOSUB 1300 \ F2=Zм
!1010  IF F2 > D1 THEN G0 T0 1070м
!1020  FOR J=1 T0 Nм
!1030  S(H.J)=X6(J)м
!1040  NEXT Jм
!1050  F(H)=F2 \ PRINT "ВЫПОЛНЕНИЕ СЖАТИЯ В СТРОКЕ 1880";Zм
!1060  G0 T0 1150м
!1070  FOR I=1 T0 N + 1м
!1080  FOR J=1 T0 Nм
!1090  S(I.J)=(S(1.J) + X4(J))/2м
!1100  X0(J)=S(I.J)м
!1120  NEXT Jм
!1130  GOSUB 1300 \ F(I)=Zм
!1140  NEXT I \ PRINT "ВЫПОЛНЕНИЕ РЕДУКЦИИ В СТРОКЕ 2040"м
!1150  S1=0 \ S2=0м
!1160  FOR I=1 T0 N + 1м
!1170  S1=S1 + F(I)м
!1180  S2=S2 + F(I) * F(I)м
!1190  NEXT Iм
```

```
м
м
м
м
м
м
м
м
м
SIMPLE .BAS PAGE 3                                   25—JAN—90м
```

```
!1200  C2=S2—S1 * S1/(N + 1) \ C2=C2/(N + 1)м
!1210  IF C2 < 1.00000E—10 THEN G0 T0 1230м
!1220  G0 T0 420м
!1230  PRINT "—— МИНИМУМ НАЙДЕН В ТОЧКЕ — "м
!1240  FOR J=1 T0 Nм
!1250  PRINT "X";J;"=";X3(J)м
```



```
!1260  NEXT J \ PRINT \ PRINTм
!1270  PRINT "ЗНАЧЕНИЕ МИНИМУМА ФУНКЦИИ РАВНО";F(L)м
!1280  PRINT "КОЛИЧЕСТВО ВЫЧИСЛЕНИЙ ФУНКЦИИ РАВНО";C3м
!1282  PRINT "———————————————————————————————————"м
!1284  PRINT \ PRINT \ PRINTм
!1285  C9=(X3(1) — X3(2)) / X3(3)м
!1286  PRINT "ОПТИМАЛЬНОЕ ЗНАЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЩЕЛОЧИ РАВНО = = ="C9м
!1287  PRINT \ PRINT \ PRINTм
!1289  PRINT "———————————————————————————————————"м
!1290  STOPм
!1300  Z=0м
!1310  FOR I9=1 T0 Z0м
!1320  IF Z1(I9) > X0(1) THEN Z=Z + (X0(1)—Z2(I9)) * (X0(1)—Z2(I9)) \ G0 T0 1340м
!1330  Z=Z + (Z2(I9)—(X0(2) + X0(3) * Z1(I9))) * (Z2(I9)—(X0(2) + X0(3) * Z1(I9)))м
!1340  NEXT I9м
!1350  C3=C3 + 1м
!1360  PETURNм
!1370  ENDм
!м
!м
!м
!м
!м
```

Программа "Гидрон"

```
GIDRON .BAS PAGE 1                                   25—JAN—90м
```

```
!10    REM ******************************************************************** м
!12    REM *** ПРОГРАММА ГИДРОН ДЛЯ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА *** м
!20    REM ******************************************************************** м
!30    PRINT "КОЛИЧЕСТВО ТОЧЕК ЭКСПЕРИМЕНТА"; \ INPUT N9м
!40    PRINT "ВВЕДИ ПОПАРНО ВРЕМЯ (В МИНУТАХ) И КОЭФФИЦИЕНТ
       РЕФРАКЦИИ"м
!50    DIM T9(10).D9(10)м
!60    FOR I=1 T0 N9 \ PRINT I;"—АЯ ТОЧКА **************"м
!70    PRINT "ВРЕМЯ.РЕФРАКЦИЯ = = = = ="; \ INPUT T9(I).D2(I)м
!80    NEXT Iм
!90    D7=D9(1) \ D8=D9(1)м
!100   FOR I=1 T0 N9м
!110   IF D9(I) > D8 THEN D8=D9(I)м
!120   IF D9(I) < D7 THEN D7=D9(I)м
!130   NEXT Iм
!140   REM ******************** КОНЕЦ ГОЛОВНОЙ ЧАСТИ ************************** м
!150   C3=0м
!160   N=3м
!180   DIM S(11.10)м
!190   FOR J=1 T0 Nм
!200   S(1.J)=1м
!210   NEXT Jм
!230   K=1м
!240   FOR I=2 T0 N + 1м
!250   FOR J=1 T0 Nм
!260   IF J=I—1 THEN S(I.J)=S(1.J) + K \ G0 T0 280м
```

```
!270   S(I.J)=S(1.J)M
!280   NEXT JM
!290   NEXT IM
!310   A1=1 \ B1=.5 \ C1=2M
!320   DIM X0(10).X1(10).X2(10).X3(10).X4(10)M
!330   DIM X5(10).X6(10).X7(10).F(11)M
!340   FOR I=1 T0 N+1M
!350   FOR J=1 T0 NM
!360   X0(J)=S(1.J)M
!370   NEXT JM
!380   GOSUB 1290M
!390   F(I)=ZM
!400   NEXT IM
!410   D1=-1.00000E+20 \ D2=1.00000E+20M
!420   FOR I=1 T0 N+1M
!430   IF F(I)>D1 THEN D1=F(I) \ H=IM
!440   IF F(I)<D2 THEN D2=F(I) \ L=IM
!450   NEXT IM
!460   D3=-1.00000E+20M
!470   FOR I=1 T0 N+1M
!480   IF I=H THEN G0 T0 500M
!490   IF F(I)>D3 THEN D3=F(I) \ G=IM
!500   NEXT IM
!510   FOR J=1 T0 NM
!520   X4(J)=0M
!530   FOR I=1 T0 N+1M
!540   IF I=H THEN G0 T0 560M
!550   X4(J)=X4(J)+S(I.J)M
!560   NEXT IM
!570   X4(J)=X4(J)/NM
!580   X1(J)=S(H.J)M
!590   X2(J)=S(G.J)M
!600   X3(J)=S(L.J)M
!610   NEXT JM
!620   FOR J=1 T0 NM
____________________________________________________________M
M
M
M
M
M
M
M
M
M
GIDRON .BAS PAGE 2                                 25-JAN-90M
____________________________________________________________M
!630   X0(J)=X4(J)M
!640   NEXT JM
!650   GOSUB 1290M
!660   FO=ZM
!670   FOR J=1 T0 NM
!680   X5(J)=X4(J)+A1*(X4(J)-X1(J))M
```



```
!690   X0(J)=X5(J)M
!700   NEXT JM
!710   GOSUB 1290 \ D4=ZM
!720   IF D4<D2 THEN G0 T0 750M
!730   IF D4>D3 THEN G0 T0 900M
!740   G0 T0 860M
!750   FOR J=1 T0 NM
!760   X7(J)=C1*X5(J)+(1-C1)*X4(J)M
!770   X0(J)=X7(J)M
!780   NEXT JM
!790   GOSUB 1290 \ F1=ZM
!800   IF F1<D2 THEN G0 T0 820M
!810   G0 T0 860M
!820   FOR J=1 T0 NM
!830   S(H.J)=X7(J)M
!840   NEXT J \ F(H)=F1M
!850   G0 T0 1130M
!860   FOR J=1 T0 NM
!870   S(H.J)=X5(J)M
!880   NEXT J \ F(H)=D4M
!890   G0 T0 1130M
!900   IF D4>D1 THEN G0 T0 950M
!910   FOR J=1 T0 NM
!920   X1(J)=X5(J)M
!930   NEXT JM
!940   F(H)=D4M
!950   FOR J=1 T0 NM
!960   X6(J)=B1*X1(J)+(1-B1)*X4(J)M
!970   X0(J)=X6(J)M
!980   NEXT JM
!990   GOSUB 1290 \ F2=ZM
!1000  IF F2>D1 THEN G0 T0 1060M
!1010  FOR J=1 T0 NM
!1020  S(H.J)=X6(J)M
!1030  NEXT JM
!1040  F(H)=F2M
!1050  G0 T0 1130M
!1060  FOR I=1 T0 N+1M
!1070  FOR J=1 T0 NM
!1080  S(I.J)=(S(I.J)+X4(J))/2M
!1090  X0(J)=S(I.J)M
!1100  NEXT JM
!1110  GOSUB 1290 \ F(I)=ZM
!1120  NEXT IM
!1130  S1=0 \ S2=0M
!1140  FOR I=1 T0 N+1M
!1150  S1=S1+F(I)M
!1160  S2=S2+F(I)*F(I)M
!1170  NEXT IM
!1180  C2=S2-S1*S1/(N+1) \ C2=C2/(N+1)M
!1190  IF C2<1.00000E-10 THEN G0 T0 1210M
!1200  G0 T0 410M
!1210  REM ******M
!1220  FOR J=1 T0 NM
```

```
——————————————————————————————————————————————————————————— м
м
м
м
м
м
м
м
м
м
GIDRON .BAS PAGE 3                                     25—JAN—90м
——————————————————————————————————————————————————————————— м
!1230  PRINT "X";J;"=";X3(J)м
!1240  NEXT J \ PRINT \ PRINTм
!1250  PRINT "ЗНАЧЕНИЕ МИНИМУМА ФУНКЦИИ РАВНО";F(L)м
!1260  PRINT "КОЛИЧЕСТВО ВЫЧИСЛЕНИЙ ФУНКЦИИ РАВНО";C3м
!1270  G0 T0 1410м
!1280  REM ****************************************************************************м
!1290  REM ПОДПРОГРАММА ВЫЧИСЛЕНИЯ НЕВЯЗКИ В ВИДЕ Z=Z(X0(I)) \ Z=0м
!1300  Z1=D8 + (1/(100 + X0(1) * X0(1))) \ Z2=D7—(1/(100 + X0(2) * X0(2)))м
!1310  FOR I3=1 T0 N9м
!1320  Z3=(Z1—D9(I3))/(Z1—Z2)м
!1330  Z3=1—Z3м
!1340  Z4=EXP(—X0(3) * X0(3) * T9(I3)/1000)м
!1350  Z5=(Z3—Z4) * (Z3—Z4)м
!1360  Z6=Z5 * 1000м
!1370  Z=Z + Z6м
!1380  NEXT I3м
!1390  C3=C3 + 1 \ RETURNм
!1400  STOPм
!1410  REM **************** ПОДПРОГРАММА ПЕЧАТИ *******************************м
!1420  PRINT "———————————————————————————————————————————————————————————"м
!1430  PRINT "ОПЫТ: ВРЕМЯ : ГЛУБИНА ГИДРИРОВАНИЯ ЖИРА  м
+"м
!1440  PRINT" : ГИДРИРОВАНИЯ : РАСЧЕТНАЯ : ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ м
+"м
!1450  PRINT "———————————————————————————————————————————————————————————"м
!1460  Z1=D8 + (1/(100 + X0(1) * X0(1))) \ Z2=D7—(1/(100 + X0(2) * X0(2)))м
!1470  FOR I=1 T0 N9м
!1480  Z3=(Z1—D9(I))/(Z1—Z2) \ Z3=(1—Z3) * 100м
!1490  Z3=100—Z3м
!1500  Z4=EXP(—X3(3) * X3(3) * T9(I)/1000) \ Z4=(1—Z4) * 100м
!1510  PRINT I.T9(I).Z4.Z3м
!1520  NEXT Iм
!1530  PRINT "РИСОВАТЬ ГРАФИК (ДА— —1)"; \ INPUT P9 \ IF P9=1 THEN G0 T0 1540м
!1535  G0 T0 1694м
!1540  REM ************** ПОДПРОГРАММА РИСУНОК ********************************м
!1542  PRINT "                      ГЛУБИНА ГИДРИРОВАНИЯ. В % "м
!1545  PRINT "                  0                 50                    100"м
!1547  PRINT "                  ——————————————————————————————————————————>"м
!1550  Z1=D8 + (1/(100 + X0(1) * X0(1))) \ Z2=D7—(1/(100 + X0(2) * X0(2)))м
!1560  GOSUB 1710м
!1570  K=1м
```



```
!1580  FOR I=1 T0 T8 + INT(H9 + .5) STEP H9м
!1590  PRINT I."!";м
!1600  IF I < T9(K) THEN Z4=EXP(—X3(3) * X3(3) * I/1000) \ Z4=(1—Z4) * 100 \ G0 T0
       1670м
!1610  Z3=(Z1—D9(K))/(Z1—Z2) \ Z3=(1—Z3) * 100м
!1620  Z3=100—Z3м
!1630  Z4=EXP(—X3(3) * X3(3) * T9(K) / 1000) \ Z4=(1—Z4) * 100м
!1640  IF INT(.4 * Z3)=INT(.4 * Z4) THEN PRINT TAB(.45 * Z3 + 15)"[ ≠ ]" \ G0 T0 1680м
!1650  IF Z3 < Z4 THEN PRINT TAB(.45 * Z3 + 15)"+"; TAB(.45 * Z4 + 15)"*" \ G0 T0 1680м
!1660  IF Z4 < Z3 THEN PRINT TAB(.45 * Z4 + 15)"*"; TAB(.45 * Z3 + 15)"+" \ G0 T0 1680м
!1670  PRINT TAB(.45 * Z4 + 15)"**" \ G0 T0 1690м
!1680  K=K + 1м
!1690  NEXT Iм
!1691  PRINT ."V"м
!1692  PRINT "ВРЕМЯ ГИДРИРОВАНИЯ. В МИН."м
!1694  PRINT "ГИДРИРОВАНИЕ ПРОВОДИЛОСЬ ПРИ СТАНДАРТНЫХ УСЛОВИЯХ
       (1—ДА)";м
!1696  INPUT C9 \ IF C9 < > 1 THEN G0 T0 2000м
!1698  Z4=EXP(—X3(3) * X3(3) * 60/1000) \ Z4=(1—Z4) * 100м
!1703  PRINT "АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА РАВНА "Z4"%"м
!1709  G0 T0 2000м
——————————————————————————————————————————————————————————— м
м
м
м
м
м
м
м
м
м
м
GIDRON .BAS PAGE 4                                     25—JAN—90м
——————————————————————————————————————————————————————————— м
!1710  REM ************** ПОДПРОГРАММА КООРДИНАТА *************************м
!1720  T7=T9(1) \ T8=T9(1)м
!1730  FOR I=1 T0 N9м
!1740  IF T9(I) > T8 THEN T8=T9(I)м
!1750  IF T9(I) < T7 THEN T7=T9(I)м
!1760  NEXT Iм
!1770  H9=(T8—T7)/(17—N9)м
!1780  PETURNм
!2000  ENDм
!м
!м
!м
!м
!м
!м
!м
!м
!м
!м
```

```
RECEPT .BAS PAGE 1                                          25–JAN–90м
______________________________________________________________________м
!1    REM ******************************************************************* м
!2    REM *** ПРОГРАММА РЕЦЕПТУРА ДЛЯ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА *** м
!3    REM ******************************************************************* м
!4    DIM P(9) \ REM ******* МАССИВ ПЕРИОДОВ ГЕНЕРАТОРА ****************** м
!5    DIM U(9) \ REM ******* МАССИВ ЧАСТОТ ГЕНЕРАТОРА ******************** м
!7    DIM X7(9) \ REM ******* МАССИВ КООРДИНАТ N-МЕРНОГО КУБА ********** м
!9    REM ******************************************************************* м
!100  DIM M1(9) \ REM ******* МАССИВ НИЖНИХ ОГРАНИЧЕНИЙ СОСТАВА ****** м
!105  DIM M9(9) \ REM ******* МАССИВ ВЕРХНИХ ОГРАНИЧЕНИЙ СОСТАВА ***** м
!110  DIM M(9) \ REM ******* МАССИВ ВОЗМОЖНЫХ ЗНАЧЕНИЙ СОСТАВА ***** м
!115  DIM T1(9) \ REM ******* МАССИВ ТИТРОВ КОМПОНЕНТОВ МЫЛА ********** м
!117  DIM S9(9) \ REM ******* МАССИВ СТОИМОСТЕЙ КОМПОНЕНТОВ *********** м
!120  DIM T(100) \ REM ******* МАССИВ ТИТРОВ СОСТАВОВ ********************** м
!125  DIM S5(100) \ REM ******* МАССИВ СТОИМОСТЕЙ СОСТАВОВ *************** м
!130  REM ******************************************************************* м
!140  DEF FNQ(E)=M9(J) * X7(E) + M1(J) * (1–X7(E)) \ REM *** Ф-Я СОСТАВА ***м
!142  PRINT "КАКОВА НОРМА РАСХОДА ЖИРНЫХ КИСЛОТ НА ОДНУ ТОННУ
      МЫЛА";м
!144  INPUT Qм
!150  PRINT "ВВЕДИТЕ КОЛИЧЕСТВО КОМПОНЕНТОВ ЖИРОВОГО НАБОРА";
      \ INPUT Nм
!160  FOR I=1 T0 Nм
!162  PRINT \ PRINT "————————————————————————————————————————" м
!165  PRINT "ВВЕДИТЕ ТИТР "I"-ОГО КОМПОНЕНТА. В ГРАД.Ц."; \ INPUT T1(I)м
!170  PRINT "ВВЕДИТЕ НИЖНИЙ ПРЕДЕЛ "I"-ОГО КОМПОНЕНТА
      В %"; \ INPUT M1(I)м
!175  PRINT "ВВЕДИТЕ ВЕРХНИЙ ПРЕДЕЛ "I"-ОГО КОМП-ТА. В %"; \ INPUT M9(I)м
!180  PRINT "ВВЕДИТЕ СТОИМОСТЬ "I"-ОГО КОМП-ТА. В Р./Т"; \ INPUT S9(I)м
!185  NEXT Iм
!200  REM *********** ПЕРЕБОР ВАРИАНТОВ *********************************** м
!300  LET F=N–1 \ REM ***** КОЛ-ВО СВОБОДНЫХ ПЕРЕМЕННЫХ **************** м
!310  FOR I=1 T0 9 \ LET X7(I)=0 \ LET P(I)=0 \ LET U(I)=0 \ NEXT I \ REM ** ЧИСм
+TKA ** м
!405  PRINT "====== РАСЧЕТ ВАРИАНТОВ ТИТРОВ И СТОИМОСТЕЙ ===="м
!410  FOR I=1 T0 F \ LET P(I)=2^I \ NEXT Iм
!420  FOR I=1 T0 2 \ LET U(I)=I–1 \ NEXT I \ LET S1=2^Fм
!422  LET L=0 \ REM ***** СЧЕТЧИК ВАРИАНТОВ СОСТАВОВ *******м
!425  FOR L1=1 T0 Nм
!430  FOR I=1 T0 S1м
!440  GOSUB 700м
!530  FOR I7=1 T0 Nм
!535  IF I7 <> L1 THEN LET M(L1)=M(L1) – M(I7)м
!540  NEXT I7м
!553  LET K3=0м
!555  IF M(L1) >=M1(L1) THEN LET K3=K3 + 1м
!560  IF M(L1) <=M9(L1) THEN LET K3=K3 + 1м
!565  IF K3 <> 2 THEN G0 T0 600 \ REM *** НЕ ПОПАДАЕТ В КОРИДОР ******* м
!580  LET L=L + 1 \ LET T(L)=0 \ LET S5(L)=0м
!585  FOR I8=1 T0 N \ LET T(L)=T(L)+M(I8) * T1(I8)/100 \ NEXT I8м
```



```
!590  FOR I8=1 T0 N \ LET S5(L)=S5(L)+M(I8) * S9(I8)/100 \ NEXT I8м
!600  NEXT Iм
!610  NEXT L1м
!620  PRINT "РАССЧИТАНО "L" СОСТАВОВ ЖИРОВОГО НАБОРА МЫЛА"м
!630  LET T0=T(1) \ LET T9=T(1)м
!635  LET S0=S5(1) \ LET S8=S5(1)м
!640  FOR I=1 T0 Lм
!645  IF T(I) <=T0 THEN LET T0=T(I)м
!650  IF T(I) >=T9 THEN LET T9=T(I)м
!655  NEXT Iм
!660  FOR I=1 T0 Lм
!665  IF S5(I) <=S0 THEN LET S0=S5(I)м
!670  IF S5(I) >=S8 THEN LET S8=S5(I)м
!675  NEXT Iм
______________________________________________________________________м

м
м
м
м
м
м
м
м
м
RECEPT .BAS PAGE 2                                          25–JAN–90м
______________________________________________________________________м
!680  PRINT "ИНТЕРВАЛ ТИТРОВ ЖИРОВОГО НАБОРА ОТ"T0" ДО"T9" ГРАД. Ц"м
!690  PRINT "ИНТЕРВАЛ СТОИМОСТЕЙ ОТ "S0" ДО "S8" РУБЛЕЙ ЗА ТОННУ"м
!694  G0 T0 1000м
!696  PRINT \ PRINT \ PRINT \ G0 T0 130м
!699  STOPм
!700  REM ****** ПОДПРОГРАММА ГЕНЕРАЦИИ (н-1)-МЕРНОГО КУБА ******* м
!710  FOR J=1 T0 Fм
!720  LET J2=I–P(J) * INT((I–.1)/P(J)) \ LET J3=INT((J2–.1)/(P(J)/2)+1) \ LET X7(J)м
+ = U(J3)м
!727  NEXT Jм
!732  FOR J=1 T0 Nм
!734  IF J < L1 THEN LET M(J)=FNQ(J) \ G0 T0 740м
!736  IF J=L1 THEN LET M(J)=100 \ G0 T0 740м
!738  IF J > L1 THEN LET M(J)=FNQ(J–1) \ G0 T0 740м
!740  NEXT Jм
!750  REM АЛГОРИТМ ПОДПРОГРАММЫ ГЕНЕРАЦИИ КООРДИНАТ ПРЕДЛОЖЕН
      АЛЕКСЕЕВЫМм
!760  PETURNм
!800  REM ******* ПОДПРОГРАММА ГЕНЕРАЦИИ (N–2)-МЕРНОГО КУБА *********** м
!802  FOR J=1 T0 F1 \ LET J2=I–P(J) * INT((I–.1)/P(J))м
!805  LET J3=INT((J2–.1)/(P(J)/2) + 1) \ LET X7(J)=U(J3)м
!807  NEXT Jм
!810  FOR J=1 T0 N \ LET K4=0м
!815  IF J < L1 THEN LET K4=K4 + 1 \ G0 T0 830м
!820  IF J=L1 THEN LET M(J)=0 \ G0 T0 895м
!825  IF J > L1 THEN LET K4=K4 + 4 \ G0 T0 830м
!830  IF J < K THEN LET K4=K4 + 2 \ G0 T0 845м
```

```
!835   IF J=K THEN LET M(J)=0 \ G0 T0 895м
!840   IF J > K THEN LET K4=K4 + 6 \ G0 T0 845м
!845   IF K4=3 THEN LET M(J)=FNQ(J) \ G0 T0 895м
!850   IF K4=6 THEN LET M(J)=FNQ(J—1) \ G0 T0 895м
!855   IF K4=10 THEN M(J)=FNQ(J—2) \ G0 T0 895м
!867   PRINT "L1="L1; "K="K; "K4="K4; "J="Jм
!870   PRINT "———— ИНТЕРВАЛ НЕ ОПРЕДЕЛЕН ————————" \ STOPм
!895   REM ************************************************************************ м
!898   NEXT J \ RETURNм
!999   STOPм
!1000  REM *** РАСЧЕТ СОСТАВОВ ПО ЗАДАННОМУ ТИТРУ ************************ м
!1005  PRINT "                    ВВЕДИ ЖЕЛАЕМЫЙ ТИТР СМЕСИ ЖИРОВ"м
!1010  PRINT "                    В ИНТЕРВАЛЕ ОТ "T0" ДО. "T9" ГРАД. Ц."м
!1015  PRINT "— ЖЕЛАЕМЫЙ ТИТР ЖИРОВОГО НАБОРА"; \ INPUT T5м
!1017  PRINT "****** ТИТР ЖИРОВОГО НАБОРА —— "T5" ГРАД. Ц"м
!1020  LET F1=N—2м
!1022  FOR I=1 T0 9 \ LET X7(I)=0 \ LET P(I)=0 \ LET U(I)=0 \ NEXT Iм
!1023  FOR I=1 T0 F1 \ LET P(I)=2^I \ NEXT Iм
!1024  FOR I=1 T0 2 \ LET U(I)=I—1 \ NEXT I \ LET S1=2^F1м
!1025  FOR L1=1 T0 N—1м
!1030  FOR K=L1 + 1 T0 Nм
!1033  FOR I=1 T0 S1м
!1035  GOSUB 800м
!1040  REM ******* БЛОК РАСЧЕТА СОСТАВА ПО ТИТРУ ДЛЯ M(L1)IM(K) *** м
!1043  LET T6=0 \ LET M6=0м
!1045  FOR I1=1 T0 N \ LET T6=T6 + M(I1) * T1(I1) \ LET M6=M6 + M(II) \ NEXT I1м
!1050  LET M(K)=(100 * (T5—T1(L1)) + T1(L1) * M6—T6)/(T1(K)—T1(L1))м
!1055  LET M(L1)=100—M6—M(K)м
!1070  PRINTм
!1080  REM ******* БЛОК ПРОВЕРКИ КОРИДОРА ДЛЯ M(L)IM(K) ******************** м
!1085  LET G1=0 \ LET G2=0м
!1087  IF M(L1) < M1(L1) THEN LET G1=G1 + 1м
!1089  IF M(L1) > M9(L1) THEN LET G1=G1 + 1м
!1091  IF G1 < > 0 THEN G0 T0 1105м
————————————————————————————————————————————————————————————— м
м
м
м
м
м
м
м
м
м
PECEPT .BAS PAGE 3                                          25—JAN—90м
————————————————————————————————————————————————————————————— м
!1093  IF M(K) < M1(K) THEN LET G2=G2 + 1м
!1095  IF M(K) > M9(K) THEN LET G2=G2 + 1м
!1097  IF G2 < > 0 THEN G0 T0 1105м
!1098  PRINT "   ***** СОСТАВ УДОВЛЕТВОРЯЮЩИЙ УСЛОВИЯМ ***"м
!1099  FOR I4=1 T0 N \ PRINT "M("I4")=="M(I4). \ NEXT I4м
!1101  LET G3=0 \ FOR I4=1 T0 N \ LET G3=G3 + M(I4) * S9(I4)/100 \ NEXT I4м
```



```
!1103  PRINT \ PRINT "СТОИМОСТЬ ЖИРОВОЙ СМЕСИ НА ТОННУ
       МЫЛА = = ="G3 * Q/1000м
!1104  G0 T0 1107м
!1105  REMм
!1107  NEXT Iм
!1110  NEXT Kм
!1115  NEXT L1м
!1200  REM ********* РАСЧЕТ РАСХОДА КОМПОНЕНТОВ ЖИРОВОГО НАБОРА ****** м
!1210  PRINT "ВВЕДИ СОСТАВ ВЫБРАННОГО ВАМИ ЖИРОВОГО НАБОРА МЫЛА"м
!1215  FOR I=1 T0 N \ PRINT "КОЛИЧЕСТВО "I"-ОГО КОМПОНЕНТА В % "; \
       \ INPUT M(Iм
+)м
!1220  NEXT Iм
!1222  LET Q9=0 \ FOR I=1 T0 N \ LET Q9=Q9 + ABS(M(I)) \ NEXT Iм
!1224  IF INT(Q9 + .5) < > 100 THEN PRINT "ПРОВЕРЬ ВВОД КОМП-ОВ" \ G0 T0 1210м
!1235  FOR I=1 T0 N \ LET M1(I)=M(I) * Q/100 \ NEXT I \ REM *** РАСХОД * м
!1240  FOR I=1 T0 N \ PRINT "КОМПОНЕНТ"I"ИДЕТ НА ГИДРОЛИЗ";м
!1245  PRINT " (1—ДА. 2—НЕТ)"; \ INPUT M9(I) \ NEXT Iм
!1250  FOR I=1 T0 N \ IF M9(I)=1 THEN LET M9(I)=M9(I) * 100/95 \ G0 T0 1260м
!1255  LET M9(I)=1м
!1260  NEXT Iм
!1263  PRINT "****"м
!1265  FOR I=1 T0 N \ LET M9(I)=M9(I) * M1(I) \ NEXT Iм
!1270  FOR I=1 T0 N \ PRINT "СОДЕРЖАНИЕ ВЛАГИ И ЛЕТУЧИХ"I"-ОГО КОМП-ТА";м
!1275  INPUT T1(I) \ NEXT Iм
!1280  FOR I=1 T0 N \ LET T1(I)=M9(I) + M9(I) * T1(I)/(100—T1(I)) \ NEXT Iм
!1290  PRINT "РАСХОД ЖИРОВОГО СЫРЬЯ НА ТОННУ МЫЛА, В КГ *************" м
!1293  PRINT "——————————"; \ REM11м
!1295  PRINT "————————————————————————————————————————————————" м
!1297  PRINT "                   "; \ REM10м
!1300  PRINT "КОМПОНЕНТ : ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ :          ЖИР              "м
!1303  PRINT "                   "; \ REM10м
!1305  PRINT "              :              :     СУХОЙ     : ВЛАЖНЫЙ "м
!1307  PRINT "——————————"; \ REM10м
!1310  PRINT "————————————————————————————————————————————————" м
!1311  FOR I=1 T0 Nм
!1313  PRINT "                   "; \ REM15м
!1315  PRINT I.M1(I).M9(I).T1(I) \ NEXT I \ PRINTм
!1330  STOPм
!2000  ENDм
!м
!м
!м
!м
!м
!м
!м
!м
!м
!м
!м
!м
!м
!м
```

```
!м
!м
```

```
м
м
м
м
м
м
```

Программа "Высаливание"

WYSALI .BAS PAGE 1 25–JAN–90м

```
!1    REM ******************************************************************************* м
!2    REM *** ПРОГРАММА ВЫСАЛИВАНИЕ ДЛЯ ЛАБОРАТОРНОГО
      ПРАКТИКУМА *** м
!3    REM ******************************************************************************* м
!5    REM **** ОПИСАНИЕ МАССИВОВ МАТРИЦЫ ПЛАНИРОВАНИЯ
      ЭКСПЕРИМЕНТА *** м
!7    DIM X1(50.21).X2(21.50).X3(21.21).X4(50).X5(50).Y5(50)м
!10   REM *** ОПИСАНИЕ МАССИВОВ ПОДПРОГРАММЫ ****** м
!12   DIM A(21.21).C(21.21).X(21).B(21).G(21)м
!13   FOR I=1 T0 21 \ X(I)=0 \ B(I)=0 \ G(I)=0м
!14   FOR J=1 T0 21 \ A(I.J)=0 \ C(I.J)=0 \ NEXT J \ NEXT Iм
!15   PRINT "СКОЛЬКО ЭЛЕКТРОЛИТОВ ВВОДИТСЯ В МЫЛЬНЫЙ РАСТВОР"; \
      \ INPUT Fм
!16   F1=0 \ FOR I=0 T0 F–1 \ F1=F1+I \ NEXT Iм
!17   N=F+1м
!18   PRINT "ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ТОЧЕК ДОЛЖНО БЫТЬ НЕ МЕНЕЕ "Nм
!20   PRINT "СКОЛЬКО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ТОЧЕК " \ INPUT Dм
!21   PRINT "КОЛИЧЕСТВО КОЭФФИЦИЕНТОВ УРАВНЕНИЯ – "Nм
!22   PRINT "ВВЕДИ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В МЫЛЬНОЙ МАССЕ"м
!24   FOR I=1 T0 D \ X1(I.1)=1 \ NEXT Iм
!25   FOR I=1 T0 D \ PRINT "ОПЫТ N"I \ FOR J=2 T0 F+1 \ PRINT
      "ЭЛЕКТРОЛИТ N"J–м
+1;м
!26   INPUT X1(I.J) \ NEXT J \ NEXT I \ PRINT "КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛ-ОВ
      В ОПЫТАХ"м
!28   FOR I=1 T0 D \ PRINT "ОПЫТ"I. \ FOR J=2 T0 F+1 \ PRINT X1(I.J).м
!29   NEXT Jм
!30   PRINT \ NEXT Iм
!31   FOR I=1 T0 Dм
!32   J=F+2м
!34   FOR K=2 T0 F+1м
!35   FOR L=K T0 F+1м
!36   X1(I.J)=X1(I.K) * X1(I.L)м
!37   J=J+1м
!38   NEXT Lм
!40   NEXT Kм
!44   NEXT Iм
!50   FOR I=1 T0 D \ FOR J=1 T0 N \ X2(J.I)=X1(I.J) \ NEXT Jм
!55   NEXT Iм
```



```
!57   FOR I=1 T0 N \ FOR J=1 T0 N \ X3(I.J)=0 \ NEXT J \ NEXT Iм
!60   FOR I=1 T0 N \ FOR J=1 T0 Nм
!65   FOR K=1 T0 D \ X3(I.J)=X2(I.K) * X1(K.J) + X3(I.J) \ NEXT Kм
!70   NEXT J \ NEXT Iм
!80   PRINT "ВВЕДИ КОНЦЕНТРАЦИИ МЫЛА В ЯДРЕ ПОСЛЕ ВЫСАЛИВАНИЯ
      В ОПЫТАХ"м
!85   FOR I=1 T0 D \ PRINT "ОПЫТ N"I; \ INPUT X5(I) \ NEXT Iм
!90   PRINT "КОНЦЕНТРАЦИЯ МЫЛА В ЯДРЕ"м
!92   FOR I=1 T0 D \ PRINT "ОПЫТ N"I.X5(I) \ NEXT Iм
!95   FOR I=1 T0 N \ X4(I)=0 \ NEXT Iм
!100  FOR I=1 T0 N \ FOR K=1 T0 D \ X4(I)=X4(I) + X2(I.K) * X5(K)м
!105  NEXT K \ NEXT Iм
!120  FOR I=1 T0 N \ FOR J=1 T0 N \ A(I.J)=X3(I.J) \ NEXT Jм
!125  NEXT Iм
!130  FOR I=1 T0 N \ B(I)=X4(I) \   NEXT Iм
!140  GOSUB 1000м
!142  FOR I=1 T0 F+1 \ PRINT "B("I–1;")="X(I) \ NEXT Iм
!150  REM ********** СРАВНЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА С РАСЧЕТОМ ***** м
!155  FOR I=1 T0 D \ Y5(I)=0м
!160  FOR J=1 T0 Nм
!165  Y5(I)=Y5(I) + X1(I.J) * X(J)м
!170  NEXT Jм
!180  PRINT "ЭКСПЕРИМЕНТ ="X5(I)."РАСЧЕТ = "Y5(I)м
!190  NEXT Iм
!195  REM ******** РАСЧЕТ ПОРОГА КОАГУЛЯЦИИ ******** м
!202  D0=Y5(1) \ FOR I=1 T0 Dм
!203  IF D0 > Y5(I) THEN D0=Y5(I)м
```

```
м
м
м
м
м
м
м
м
м
```

WYSALI .BAS PAGE 2 25–JAN–90м

```
!204  NEXT I \ D2=D0м
!205  FOR I=2 T0 F+1м
!210  D1=(D2–X(1))/X(I)м
!215  IF D1 < 0 THEN G0 T0 300м
!220  PRINT "=== ПОРОГ КОАГУЛЯЦИИ "I–1"-ОГО КОМПОНЕНТА РАВЕН ==="; м
!225  PRINT D1м
!230  G0 T0 310м
!300  PRINT "ПОРОГ КОАГУЛЯЦИИ "I–1"-ОГО КОМПОНЕНТА НЕ ОПРЕДЕЛЕН"м
!302  PRINT "————————————————————————————————————————————————————————" м
!310  NEXT Iм
!320  PRINT "*************************************************************************" м
!330  PRINT "                          РАСЧЕТ ОКОНЧЕН" м
!340  PRINT "*************************************************************************" м
!400  STOPм
```

```
!1000 REM *** ПОДПРОГРАММА РЕШЕНИЯ СИСТЕМЫ ЛИНЕЙНЫХ
      УРАВНЕНИЙ ******м
!1010 REM ********* ГАУСС—— ПРЯМОЙ ХОД ***************************************** м
!1020 N1=N—1м
!1030 FOR K=1 T0 N1м
!1040 IF ABS(A(K.K)) > 0 THEN 1180м
!1050 K1=K + 1м
!1060 FOR M=K1 T0 Nм
!1070 IF ABS(A(M.K) > 0 THEN 1090м
!1080 G0 T0 1140м
!1090 FOR L=1 T0 Nм
!1100 U=A(K.L)м
!1110 A(K.L)=A(M.L)м
!1120 A(M.L)=Uм
!1130 NEXT Lм
!1140 NEXT Mм
!1150 U=B(K)м
!1160 B(K)=B(M)м
!1170 B(M)=Uм
!1180 G(K)=B(K)/A(K.K)м
!1190 K1=K + 1м
!1200 FOR I=K1 T0 Nм
!1210 B(I)=B(I)—A(I.K) * G(K)м
!1220 FOR J1=K T0 Nм
!1230 J=N—J1 + Kм
!1240 C(K.J)=A(K.J)/A(K.K)м
!1250 A(I.J)=A(I.J)—A(I.K) * C(K.J)м
!1260 NEXT J1м
!1270 NEXT Iм
!1280 NEXT Kм
!1290 REM ******* КОНЕЦ ПРЯМОГО ХОДА ****************************************** м
!1300 REM ****************************** ОБРАТНЫЙ ХОД ***************************** м
!1310 M=Nм
!1320 X(M)=B(M)/A(M.M)м
!1330 M=M—1м
!1340 S=0м
!1350 FOR L=M T0 N1м
!1360 S=S + C(M.L + 1) * X(L + 1)м
!1370 NEXT Lм
!1380 X(M)=G(M)—Sм
!1390 IF M > 1 THEN 1330м
!1400 PETURNм
!2000 ENDм
!м
!м
!м
!м
```

———————————————————————————————— м

м
м
м
м
м
м

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Оптимизация эксперимента в химии и химической промышленности. — М.: Высшая школа, 1978. — 319 с.

Руководство по методам исследования, технохимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности / Редкол.: Г. В. Зарембо и др. — Л.: ВНИИЖ. — Т. I, кн. 1. 1967. — 585 с.

Руководство по методам исследования, технохимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности / Редкол.: Н. В. Венгерова и др. — Л.: ВНИИЖ. — Т. Ш. 1964. — 482 с.

Руководство по методам исследования, технохимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности / Редкол.: З. Н. Бодяжина и др. — Л.: ВНИИЖ. — Т. IV. 1963. — 414 с.

Руководство по методам исследования, технохимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности / Редкол.: П. А. Артамонов и др. — Л.: ВНИИЖ. — Т. VI. 1974. — 338 с.

Руководство по технологии получения и переработки растительных масел и жиров / Редкол.: А. Г. Сергеев и др. — Л.: ВНИИЖ. — Т. II. 1973. — 350 с.

Руководство по технологии получения и переработки растительных масел и жиров / Редкол.: А. Г. Сергеев и др. — Л.: ВНИИЖ. — Т. Ш, кн. 2. 1977. — 352 с.; кн. 2. 1985. — 286 с.

Руководство по технологии получения и переработки растительных масел и жиров / Редкол.: А. Г. Сергеев и др. — Л.: ВНИИЖ. — Т. IV, 1975. — 536 с.

Технология переработки жиров / Н. С. Арутюнян, Е. А. Аришева, Л. И. Янова и др. — М.: Агропромиздат, 1985. — 368 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ